ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

115. BAND

MIT 77 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1938/1939

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Arbatsky, I. W., Zur Titrationstheorie der verdünnten Lösungen (mit 5 Abbildungen) 117

Balarew, D., Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen VI 104

Bodnár, J., Szép, E. und **Cieleszky, W.,** Über die titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen auch bei Gegenwart von Antimon . 412

Brintzinger, H. und **Rost, B.,** Die potentiometrische Ferromolybdän-Analyse (mit 3 Abbildungen) 241

Brintzinger, H. und **Rost, B.,** Die potentiometrische Analyse von Ferrochrom, von Chrom, Eisen und Molybdän in einer Probe sowie von Chrom-Molybdän-Stahl (mit 1 Abbildung) 250

Castiglioni, A., Über die Erkennung des Schwefelkohlenstoffs 257

Cuvelier, B. V. J., Das Aussalzen bei mikrochemischen Reaktionen. Das System Antipyrin — Wasser — Natriumchlorid — Temperatur (mit 2 Abbildungen) 9

Flood, H. und **Sletten, E.,** Die Auswertung der argentometrisch-potentiometrischen Titrierkurven von Bromid-Chlorid-Gemischen (mit 3 Abbildungen) 30

Gisiger, L., Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure auf der Grundlage der Methode von N. v. Lorenz unter Anwendung der Tauchfiltration (mit 4 Abbildungen) 15

Grote, F., Die maßanalytische Bestimmung geringer Mengen Blei in Zinkblenden 8

Hein, Fr., Klein, A. und **Mesée, H. J.,** Zur titrimetrischen Bestimmung von Blei-Organoverbindungen 177

Herzfeld, E., Über tyndall- und fluorescenzphotometrische Messungen zur Bestimmung geringer Substanzmengen 127

Herzfeld, E., Über zwei neue spezifische Cerreaktionen 421

Hirsch, B., Vereinfachte Methode der Zinnbestimmung in Erzen . . . 184

Holzmüller, W., Spektralanalytische Untersuchung von Stählen bei Verwendung des Funkenspektrums (mit 10 Abbildungen) 81

Karaoglanov, Z., Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. II. Teil. Reaktionen der Anionen 305

Kawe, A., Über die Empfindlichkeit der Kalium-Reaktion nach de Koninck und die Höhe des K_2O-Faktors bei der Mikrokaliumbestimmung nach Kramer und Tisdall 385

Lang, R., Volumetrische Bestimmung von Ferrocyanid und arseniger Säure nebeneinander 103

Mahr, C. und **Ohle, Hertha,** Die Bestimmung des Thalliums in Gegenwart anderer Metalle 254

Rây, P. und **Dutt, N. K.,** Chinaldinsäure als analytisches Reagens III. Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer, Silber und Quecksilber 265

Seite

Ringbom, A., Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden I (mit 3 Abbildungen) 332

Ringbom, A. und **Sundman, F.,** Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden II (mit 10 Abbildungen) 402

Sallinger, H. und **Hwang, Y.,** Colorimetrische Bestimmung kleinster Nitratmengen in Form von Ammoniak 174

Sarudi (v. Stetina), I., Die Trennung von Kupfer und Zink mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Messings 260

Schulek, E. und **Rózsa, P.,** Das p-Äthoxychrysoidin, ein besonders geeigneter „multiformer" Indikator der Acidi- und Alkalimetrie, der Oxydimetrie (Cerimetrie, Permanganatometrie, Bromatometrie) und der Argentometrie (mit 1 Abbildung) 185

Schwarz, K., Polarographische Analysenvorschriften (mit 9 Abbildungen) 161

Spacu, P., Eine neue gravimetrische Methode für die Kupferbestimmung 423

Stamm, H. und **Goehring, Margot,** Ein neues Verfahren zur oxydimetrischen Bestimmung von Wismut 1

Vossgård, A. und **Björsvik, E.,** Die Wijssche Methode zur Bestimmung der Jodzahl (mit 7 Abbildungen) 195

Zeutzius, J., Über Anwendungsmöglichkeiten der Persulfatmethode zur Bestimmung des Mangans in Erzen, Schlacken und Ferromangan . 400

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

Richard Berg. R. Fresenius. P. Haas. R. Klockmann.

Potentiometrie (J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu. J. A. Boltunow und M. A. Worssina. M. L. Holt und L. Kahlenberg. L. H. Baldinger. L. Wolf. M. L. Nichols und S. R. Cooper. A. Holmqvist) [mit 2 Abbildungen] 37

Apparat zur Herstellung von destilliertem Wasser (P. Stadler) [mit 2 Abbildungen] 42

Calorimetrie (Kommission für Thermochemie der Union Internationale de Chimie. N. Schoorl) 135

Analytische Verwendung des „Thionalids" (Richard Berg. Richard Berg und W. Roebling. E. Berl, W. Herbert und W. Wahlig. Richard Berg und E. S. Fahrenkamp) 204

Anorganische Mikrochemie.

Gewichtsanalyse (F. Hecht) [mit 1 Abbildung] 344

Maßanalyse (V. Rank. C. J. van Nieuwenburg. H. Baggesgaard-Rasmussen und C. E. Christensen) 346

Colorimetrie (H. Schäfer. P. Krumholz. H. Witzmann. G. Kortüm) [mit 2 Abbildungen] 347

Gasanalyse (F. E. Blacet und D. H. Volman) [mit 1 Abbildung] 351

Literatur (K. A. Hofmann und U. R. Hofmann. H. Remy. H. Biltz. K. L. Wolf und H. G. Trieschmann. H. Ulich. B. Eistert. E. Merck) 426

Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse (H. Schäfer. P. H. Prausnitz und H. Schäfer. B. L. Clarke und H. W. Hermance. Fr. L. Hahn. H. W. Hermance. H. Fritz. K. A. Hofmann und H. Wagner. S. Augusti und Vincenza Pascalino. G. Denigès. A. Martini. A. J. C. Hall) [mit 1 Abbildung] 428

Seite

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. W. M. Hartmann. R. Klockmann. H. Schnellenbach.

Selen (R. Dolique. M. S. Sherrill und E. F. Izard. W. C. Hughes und H. N. Wilson) 44

Potentiometrische Bestimmung der Halogenide (N. H. Furman und G. W. Low jun. C. R. Johnson und G. W. Low jun. S. W. Brujewitsch und F. E. Worfolomejewa. I. M. Kolthoff und J. J. Lingane. E. J. Verwey und H. R. Kruyt. R. Flatt. H. Flood und B. Bruun. Walter Clark. H. Schütza. H. Flood. S. K. Tschirkow. S. K. Tschirkow und A. I. Spikelman) [mit 3 Abbildungen] 139

Zinn (L. Deutsch. N. J. Tscherwiakow und E. A. Ostroumow. A. Pinkus und F. Martin. N. I. Matwejew) 353

Antimon (K. Stanford und D. C. M. Adamson. R. G. Robinson. M. B. Rane, K. Kondaiah und M. K. Ratnam) 356

Literatur (R. Berg) 437

Silicium und Silicate (G. Charpy. I. F. Drosd und L. D. Rasskin. K. Moros. P. N. Grigorjew und P. I. Posharskaja. K. A. Wassiljew und O. D. Barinowa. W. van Tongeren. H. T. Brown. A. Winkel. A. K. Babko. D. Japhé. W. Pukall) . 438

Schwefel und Sulfate (W. P. Semljanitzyn. L. M. Fridberg. I. N. Kriwenko) 441

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

H. Brückner. Elisabeth Drexler. R. Fresenius. P. Haas. O. Ripl.

Literatur (V. Grignard. V. Grignard, G. Dupont und R. Loquin) 46

Literatur (Hans Meyer. A. Butenandt, F. Kögl, W. N. Haworth, E. Späth und L. Zechmeister. K. Freudenberg. W. Langenbeck) 442

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung gasförmiger Olefine (R. Winbladh) 47

Analyse von mononitriertem Toluol und von Toluidin (F. Melamed und J. Hofmann. A. W. Francis und A. J. Hill. B. Glasmann) 48

Bestimmung der Dienkohlenwasserstoffe (A. P. Terentiev, E. V. Vinogradova und G. D. Halpern) 48

Analyse von Natriumacetat (Ch. B. Hurd und W. Fiedler. W. P. Semljanitzyn) 49

Untersuchung von Vinylabkömmlingen (S. W. Alexejew und S. I. Swjagina. W. W. Tschelinzew und E. K. Nikitin. A. L. Klebanski und I. M. Dobromilskaja. T. Midgley, A. L. Henne und A. F. Shepard. W. A. Komarow und S. F. Walter) 147

Trennung der Aminosäuren (St. J. v. Przylecki u. K. Kasprzyk) 216

Bestimmung der Äthylsulfinsäure (L. Ramberg) 217

Bestimmung von Benzol-1-Chlorbenzanthron in Gegenwart von Dichlorbenzanthron (F. Melamed. T. Maki und Y. Nagai) 217

Seite

Bestimmung von Äthanol in den Kontaktprodukten bei der Äthylacetatgewinnung (J. N. Ssapgir und R. A. Frolowa) 218

Organische Mikrochemie (F. Rappaport, I. Reifer und H. Weinmann. L. Malaprade. S. M. Strepkov. W. P. Yant, S. J. Pearce und H. H. Schrenk) 357

Organische Mikrochemie. Qualitative Analyse (W. M. Hearon und R. G. Gustavson. J. D. Surmatis und M. L. Willard. B. Cunningham, Mary Mac Intyre und P. L. Kirk. F. Feigl. J. J. Postowsky, B. P. Lugowkin und G. Th. Mandryk. G. Deniges. H. Lohaus und M. Steiner. Margaret E. Zerbey, M. T. Orinick und M. L. Willard) [mit 5 Abbildungen] 443

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. A. Grohmann-Mainz. **R. Strohecker.**

Fettuntersuchung (K. Täufel und P. Sadler. K. Täufel und F. Russow. K. Täufel und A. Seuss) [mit 1 Abbildung] . 49

Wein (Internationales Landwirtschaftsinstitut. L. Benvegnin. A. Jermstad und O. Östby. E. Monti und de Astis. F. Holzbach. G. Amadio und L. Paronetta. A. A. Perazzo und A. C. Arbrecchi. R. Marcille. P. Jaulmes. L. Ferré und P. Archinard. L. Espil. L. Benvegnin und E. Capt. C. Şumuleanu und G. Ghimicescu. M. V. Ionescu. F. Konek und E. Wettstein. C. Béis. E. Peynaud. J. Schindler und K. Kozák. P. Berg und G. Schulze. A. Heiduschka und H. Sommer. H. Mohler) 148

Untersuchung von Milch und Milchprodukten (G. Schwarz und H. Mumm. D. N. Gerber G. m. b. H. M. W. Wawilow und R. M. Kogan. D. B. Iochelsson. R. Weiss. J. Woiwod. Z. Leyko und H. Cieplinska. W. Mohr und Ritterhoff. F. Münchberg. T. Radeff. B. van der Burg. K. N. Kyriazidis. W. D. Barrett, H. Rutan und J. A. Keenan. H. Barkworth. L. W. Davies. J. Peltzer. G. Schwarz. B. Leibovitch. F. Stoppel. F. W. Gilcreas und W. S. Davis. C. A. Koppejan. H. D. Kay. M. Vuk und Z. v. Sandor. O. Reichard. E. L. K. Dagneaux. J. O. Clarke, J. H. Cannon, E. W. Coulter, M. S. Goodman, W. S. Greene, K. L. Millstead, R. L. Vandaveer und J. D. Wildman. W. Ritter. W. Riedel. F. H. Mc Dowall und A. K. R. Mc Dowell. W. Mohr und J. Wellm. J. Pien. W. D. Gallup, A. H. Kuhlman und R. M. Waldby. A. A. Rosanow und J. P. Konoplewa. A. A. Rosanow. M. E. Leuschen, B. L. Kunerth, M. M. Kramer und W. H. Riddell. B. L. Kunerth und M. E. Leuschen. Th. v. Fellenberg. A. Köster. I. A. Gould. M. K. Schilowitsch. D. Byrylow. A. J. Dudenkow) 219

Alkoholergiebigkeit von Getreide und Kartoffeln (M. Rüdiger. B. Lampe, K. Deplanque und E. Roehrich) 268

Zuckeruntersuchung (S. Rothenfußer. M. Wagenaar) . . . 270

Bestimmung von Histidin in Bierwürzen (E. Schild und F. Stricker) 271

Spezifität des Phenolreagenses (E. Schild und C. Enders) . . 272

Untersuchung von Fetten (J. Großfeld. B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann) 362

Seite

Mehl, Getreide, Backwaren und Stärkeprodukte (W. Kranz. E. Berliner und W. Kranz. A. Fornet und F. Ihlow. C. W. Brabender. K. Mohs. J. Vermeylen. E. Miège. A. Fornet. R. H. Harris. W. Iwanowski und C. Grabowska. W. Dorfman. G. Steinhoff. S. R. Snider und D. A. Coleman. J. Großfeld. M. Vuk und A. Gömöry. J. Großfeld und H. Damm. H. Müller) [mit 1 Abbildung] 363

Untersuchung von Teigwaren (H. Jesser. K. Bolz) 370

Literatur (A. Juckenack, E. Barnes, B. Bleyer, J. Großfeld) 454

Untersuchung von Eiern und Eikonserven (H. Edin, T. Helleday und A. Andersson. W. Rudolph. R. Viollier) 455

Untersuchung von Fleisch (K. Beck und J. Schormüller. H. Beier. F. Okolow und G. S. Schawski. Städtisches chemisches Untersuchungsamt Oberhausen) 456

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. K. Fresenius. R. Fresenius. L. Hänel. O. Wehrmann.

Textilien und Textilrohstoffe (N. Ahmad und C. Nanjundayya. W. G. Chace. M. A. Ssobolew. M. M. Tschilikin und A. T. Iwanowa. F. Kalmanowitsch und A. Kolotyrewa. C. F. Cross und E. J. Bevan. A. Eavenson und J. W. Creely. J. H. Skinkle. O. Viertel. A. J. Hall. W. N. Udalskaja. D. A. Clibbens und A. H. Little. Karin Schulze. S. M. Edelstein. E. Lindemann. F. Schütz, W. Klauditz und P. Winterfeld. F. H. Guernsay und L. T. Howells. F. Schroeder. R. Finlay. G. Hasse. Niederhauser. H. Ris. R. D. Nutting. W. Lesnianski und F. Fabrowicz. Coch) . 51

Zellstoff und Papier (H. F. Launer. A. Sakoschtschikow und D. Tumarkin. S. H. Hartmann. A. Albarranc. G. K. Spence und C. Krauß. V. Gruenman. O. Singer. R. A. Ainslie. O. Neese. J. E. Giller. N. W. Tuchowitzki, A. L. Pirjatinski und G. D. Atamantschukow. A. Skrygan und I. Jeserski. I. I. Stakelberg und T. I. Wechotko. A. Klughardt) 57

Korrosionsuntersuchung (W. Palmaer) 61

Farbmessung (M. Richter) 61

Gasuntersuchung (K. Peters und W. Lohmar. A. I. Jushilin und W. B. Dobrohworskaja. W. J. Gooderham. D. S. Sneigr. Standard Oil Co. of California. V. Beneš. L. M. Iolsson, I. I. Strishewski und A. B. Bergelsson. Doherty Research Co.) 62

Feste Brennstoffe (T. M. Slobodskaja. W. Demann und W. Ter-Nedden. J. W. Woitowa. C. G. Black. A. Jäppelt. M. Vukadinović. J. J. Brennan, D. F. Mitchell, F. P. Tierney und W. C. Thompson. G. Dolgow. J. A. Galilejewa. M. P. Lonskaja) 66

Agrikulturchemie (S. Mattson und Y. Gustafsson. C. S. Piper. C. S. Piper und C. G. Stephens. W. F. Mc George. N. I. Aljamowski. A. Itano und Y. Tsuji. J. C. Wilcox. W. Heukeshoven. M. Peech und L. P. Batjer. I. I. Gantimurow. N. D. Prjanischnikow. H. Neubauer. S. F. Thornton. F. W. Müller. R. S. Whitney und R. Gardner. E. B. Kidson. W. Mc Lean. F. Terlikowski und S. Sozański.

Seite

H. C. Harris. F. E. Hance. J. Kivekäs. A. Stöckli. S. Riccardo, G. Gesuè, M. Stanganelli und T. K. Wang. G. v. Doby. E. A. Mitscherlich. G. Goeze. U. Springer. A. v. Nostiz. E. M. Crowther. G. O. Baker. L. E. Allison. S. K. Saha. K. P. Basu und S. N. Sarkar. K. Scharrer. F. L. Ashton. M. Trénel und P. Pfeffer. G. Torstensson und S. Eriksson. L. A. Schmatzkow. H. Kuron. A. Itano. L. Meyer und U. v. Rennenkampff. A. F. Tjulin) . . . 69

Düngemitteluntersuchung (G. J. Bouyoucos) 77

Schwefelgehalt in Schlacken (T. A. Kowanko. N. A. Tananajew und I. I. Antoschtschenko) 158

Identifizierung von Ammoniumsulfat aus Steinkohlendestillationsgasen (A. Bruno) 159

Bestimmung des Säuregehalts von Säureschlamm (S. Iossifow) . 159

Mineralölprodukte (M. Marder. E. Katz. D. S. Davis. P. S. Panjutin und W. N. Tischkowa. Office Central de Chauffe Rationelle. R. Koetschau. J. I. Fogelsson und N. W. Kalmykowa. F. Chierer. J. G. Ssemenido, B. B. Krol und W. P. Nikolskaja. M. Richter. A. Balada. A. K. Tschertawskich. H. Levin. A. Baader. H. Steinbrecher und H. Kühne) 232

Bestimmung der Aktivität von Katalysatoren bei der Oxydation von Schwefeldioxyd zu Trioxyd (G. K. Boresskow, M. A. Guminskaja und W. P. Plegunow) 239

Thermische Analyse zur Charakterisierung von Eisenerzen (W. A. Isbekow und K. J. Skartschenko) 239

Bestimmung der Viscosität von flüssigem Zinn (A. J. Lewis) . . 239

Betriebsanalysen bei der Fluorgewinnung (N. A. Tananajew) . 239

Sulfonierte Öle (R. Hart. P. Huc. D. Burton und G. F. Robertshaw. F. G. H. Tate und L. A. Warren. P. Eisenstein) 272

Löslichkeit von Seignettesalz (R. D. Schulwaß-Ssorokina) . 274

Bestimmung des Wassergehaltes im Divinylrektifikat (J. I. Wtorowa. W. P. Schatalow) 274

Ermittlung des Gehaltes von Gasen oder von Motortreibstoffen an Schwefelkohlenstoff (South Metropolitan Gas Company). 274

Baumaterialien (M. A. Reschetnikow. W. A. Kind. M. J. Charlamow, W. N. Griwzew und J. J. Kornilowitsch. V. Beneš. A. Panowa. R. Sandri. Ch. Miroir. S. A. Glebow) 276

Straßenbaustoffe (H. G. Nevitt und L. C. Krchma. S. Mason, R. J. Loomis, S. D. Patterson, H. G. Nevitt und L. C. Krchma. O. G. Strieter und H. R. Snoke. W. G. Moffitt und E. H. Williams. I. Hvidberg. M. Barraud) . . . 279

Anstrichmassen (L. P. Hart und C. R. Cornthwaite. H. Hebberling. E. Roßmann. F. J. Peters. A. W. Pamfilow und J. N. Rossljakowa. N. W. Smirnow) 280

Wärmeschutzstoffe (J. S. Cammerer. J. A. Weh) 281

Prüfung von oberflächenaktiven Stoffen (E. Ledoux. C.-L. Alexanian. E. Bothowskaja und P. Artamonow) . . . 282

Korrosionsuntersuchung (M. Werner. P. Brenner. N. Goldowski. R. Heinze, M. Marder und H. von der Heyden. D. A. Strom. B. M. Rybak. M. M. Ognew. A. Cousen. G. Schikorr. Z. Karpinski. Ch. Dufraisse. R. May. K. Laurell. M. G. Ammon) 283

Seite

Papieruntersuchung (F. Burgstaller. H. F. Launer. F. T. Carson. D. T. Jackson und J. L. Parsons. W. Nippe. N. I. Nikitin und I. A. Nagrodsky) 289

Glas und Glasrohstoffe (J. D. Cauwood und Violet Dimbleby. R. F. R. Sykes. A. R. Wood. N. E. Densem. A. Dietzel. L. Springer. W. A. Salesski. M. A. Frese und N. A. Frese) 293

Sprengstoffe (A. Langevin. H. Muraour, A. Langevin und G. Aussis. M. Déribéré. R. E. Summers und W. H. Summers. F. Deschaux) 370

Keramische Stoffe (B. J. Piness und J. I. Ter-Mikaeljanz. J. Czech und E. Kieffer. H. Möhl) 371

Verschiedene Methoden (H. F. Jordan, P. D. Braß und C. P. Roe. E. J. May. K. H. Bauer und H. Moll. P. S. Ku. S. B. Anissimow und W. F. Polosow. M. Déribéré. J. F. Morse. Chemical Department der South Metropolitan Gas Company, London. W. Barr und W. E. Bardgett. N. A. Schaposchnikow) 372

Baustoffe (H. W. Gonell. H. Wagner. J. C. Sprague. W. Becker. A. Foschini. S. Karpatschew, S. Rempel und A. Ssessjunin. W. Hornke. A. Steopoe. E. I. Nagerowa und N. I. Kolendsjan. H. R. Brandenburg. W. Anselm und K. Schindler. K. I. Staub. A. Panowa. W. H. Glanville. S. M. Rojak und E. N. Nagerowa) 375

Cellulose (Eastman Kodak Company. G. Garkuscha. H. Niewiadomski. A. Parlow) 378

Literatur (H. E. Fierz-David und L. Blangey. W. Greiling) . 457

Untersuchung von Glas (O. G. Burch. R. C. Chirnside. J. E. Danjuschewski. P. E. Frank. F. W. Glaze und A. N. Finn. M. P. Volarovich und A. A. Leontieva) 458

Email, Porzellan, Steingut (H. Edner. W. Dawihl. H. Hecht und B. Oldenburg. H. Hecht und W. Hornke. F. Kanekoto. W. Kerstan. E. Rickmann. O. Wahle) 461

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. P. Haas.

Literatur (E. Strauß) 77

Untersuchung pharmazeutischer Präparate (R. Fischer und H. Rueß. H. Valentin und R. Franck. G. Bouilloux. M. J. Schulte. Feist. M. Miloš. H. Pénau und J. Guilbert. D. Barković. R. S. Kelley. L. Szebellédy) 78

Mikrobestimmung der Blausäure in Arzneigemischen (G. A. Weißmann) 160

Heilmittelchemische Mikronachweise und -bestimmungen (F. E. Blacet und D. H. Volman. L. Kofler. M. Haitinger. G. Giemsa und J. Halberkann. A. Martini) 380

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. P. Haas.

Untersuchung von Proteinen (H. D. Baernstein. Marjorie Bick) 240

Untersuchung von Harn, Blut und sonstigem biologischen Material (A. Saifer und M. Kornblum. S. P. Worden, I. B. Rushing

Seite

und I. P. Barnes. A. P. Suñer und M. Farrán. Greta Hammarsten. B. Melichar und L. Všetečka. S. A. Powořinskaja. Raimonde Duval und J. M. Le Goff. E. Justin-Mueller. G. Haslewood und E. King. A. T. Cameron, J. S. Guthrie und F. D. White. Th. Findley. Regine Kapeller-Adler. N. P. Meschkowa. Rangier und Lafrançaise. P. A. Clifford und H. J. Wichmann. F. Timm. E. Komm und F. Kiermeier. A. Douglas-Sauermann) . 296

Abänderung der Nuclealfärbung nach R. Feulgen (R. Feulgen und A. Rossenbeck. J. A. de Tomasi. F. Boas und O. Biechele) 300

Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen organischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus (I. G. Oberhard, B. O. Ljubin und A. J. Schuljatikowa. E. Haddon. B. O. Ljubin und Kasakewitsch. W. Brandt) 381

Pflanzenphysiologische Mikrochemie (S. M. Strepkov. A. Martini) 383

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Toxikologische Untersuchungen (Ch. Soutter. M. E. Dufilho. F. W. Cheng. E. Kohn-Abrest. H. C. Dudley. E. Ivanoff. F. Ballotta. J. H. Křepelka und J. Chemař) 300

Ein neues Verfahren zur oxydimetrischen Bestimmung von Wismut.

[III. Mitteilung über Titration mit alkalischer Permanganatlösung[1]).]

Von

Hellmuth Stamm und **Margot Goehring.**

Chemisches Institut der Universität Halle.

[Eingegangen am 3. September 1938.]

Bekanntlich beruht der hohe Grad von Genauigkeit, den man beispielsweise bei der gewichtsanalytischen Bestimmung von kleinen Mengen Phosphor als Ammoniumphosphormolybdat oder von Nickel in Form seiner Diacetyldioxim-Verbindung erreichen kann, im wesentlichen darauf, daß das zu bestimmende Element nur einen verhältnismäßig kleinen Prozentsatz des Wägekörpers ausmacht. Diese Erkenntnis ist mit ein Grund dafür, daß man in den letzten Jahren in der anorganischen Analyse immer mehr zur Verwendung organischer Reagenzien mit hohem Molekulargewicht übergeht.

Etwas Analoges gibt es auch auf dem Gebiete der Maßanalyse. Hier wird man eine besonders hohe Genauigkeit dann erreichen können, wenn das Äquivalentverhältnis zwischen dem zu bestimmenden Stoff und dem volumetrischen Reagens derart liegt, daß für eine gegebene Menge der zu bestimmenden Substanz ein möglichst großes Volumen Maßflüssigkeit verbraucht wird. Von besonderer Bedeutung müssen diese Verhältnisse offenbar werden, wenn es sich um die quantitative Erfassung kleiner Mengen handelt, besonders dann, wenn der zu bestimmende Stoff auch noch ein hohes Äquivalent- bzw. Atomgewicht besitzt, wie etwa das Wismut. Man wird also bestrebt sein müssen, für solche Fälle Titrationsmethoden auszuarbeiten, die ein im oben gekennzeichneten Sinne günstiges Äquivalentverhältnis haben. Bisher kennt man nur wenige Verfahren, bei denen das in ausreichendem Maße der Fall ist; als Beispiel wäre etwa zu nennen die Titration von Metall-Oxin-Verbindungen mit Bromid-Bromat nach Richard Berg[2]), bei der auf ein Atom Magnesium oder Zink 8 Äquivalente Bromat verbraucht werden.

[1]) H. Stamm, Mitt. I. Angew. Chem. **47**, 791 (1934); Mitt. II. Angew. Chem. **48**, 150 (1935); vgl. diese Ztschrft. **103**, 138 (1935); vgl. auch „Die chemische Analyse" XXXIII: Neuere maßanalytische Methoden, 2. Aufl., S. 49 (1937) und H. Stamm, Die Reduktion von Permanganat zu Manganat als Grundlage eines neuen Titrationsverfahrens (1937). – [2]) „Die chemische Analyse" XXXIV: Das o-Oxychinolin [Oxin] (1935).

In den früheren Mitteilungen dieser Reihe wurde gezeigt, daß es mit Hilfe von Kaliumpermanganat in alkalischem Medium unter besonderen Arbeitsbedingungen gelingt, ganz besonders intensive und tiefgreifende Oxydationswirkungen zu erzielen. Das Prinzip des dort geschilderten Verfahrens beruht auf folgender Überlegung: Nach unseren Kenntnissen über den Verlauf der Permanganatreduktion in alkalischem Medium[1]) muß es möglich sein, eine erhebliche Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit auch bei relativ schwer oxydierbaren Stoffen dadurch zu erreichen, daß für die Oxydation der zu bestimmenden Substanz nur die erste, sehr rasch verlaufende Teilreaktion des Permanganatabbaus, nämlich der Übergang von Permanganat in Manganat benutzt wird. Die langsame zweite Teilreaktion, der Übergang von Manganat in Manganit bzw. Mangandioxyd, soll also ganz ausgeschaltet bleiben. Die nach diesem Prinzip ausgeführte Permanganattitration erwies sich vor allem in zweierlei Hinsicht als vorteilhaft: Einmal gelang es so tatsächlich, auch Substanzen wie Methanol, Zucker, Hypophosphit, zu deren vollständiger Oxydation ältere Permanganatverfahren 24, ja 48 Stdn. benötigten, innerhalb weniger Minuten bei Zimmertemperatur zu oxydieren. Zum andern greift Permanganat unter den angewendeten Bedingungen vielfach sehr viel tiefer in ein Molekül ein als andere Oxydationsmittel, wird doch beispielsweise Glucose oder Phenol unter Verbrauch von 24 bzw. 28 Äquivalenten Sauerstoff quantitativ zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert. Hier bietet sich also ein Weg, um die oben aufgestellte Forderung nach einem möglichst großen Äquivalentverhältnis für die Titration beispielsweise von Schwermetallen mit hohem Atomgewicht in vielen Fällen zu erfüllen, indem man das betreffende Metall mit einem Reagens zur Abscheidung bringt, das seinerseits viel Permanganat verbraucht.

Die experimentelle Durchführung unserer Permanganattitration gestaltet sich im allgemeinen so, daß wir zu einer gemessenen Menge alkalischer Kaliumpermanganatlösung so viel von der Lösung der zu bestimmenden Substanz zugeben, daß das Permanganat zum Teil, aber nicht völlig, zu Manganat reduziert werden kann. Nachdem die Oxydation zu Ende verlaufen ist, wird der Überschuß des Oxydationsmittels zurückgemessen. Man kann diese Rücktitration in alkalischem Medium durchführen; doch ist das hierfür angegebene Formiatverfahren nicht frei von experimentellen Schwierigkeiten. Vorzuziehen ist deshalb die Rücktitration in saurer Lösung mit Hilfe von Oxalsäure in der Art, wie sie weiter unten beschrieben wird.

Zu den Stoffen, die sich mit alkalischer Permanganatlösung nach unserem Verfahren quantitativ oxydieren lassen, gehört der Rhodanid-

[1]) J. Holluta, Ztschrft. f. physikal. Chem. **102**, 32, 276 (1922); **113**, 464 (1924); vgl. diese Ztschrft. **66**, 460, 461 (1925).

rest[1]). Dies brachte uns auf den Gedanken, die von C. Mahr[2]) angegebene Methode der gravimetrischen Wismutbestimmung, die auf der Schwerlöslichkeit des Wismutchromrhodanids $Bi[Cr(CNS)_6]$ beruht, als Grundlage einer maßanalytischen Bestimmung von Wismut mit Hilfe von Permanganat zu benutzen. Schon C. Mahr selbst hat versucht, den Rhodanrest im Wismutchromrhodanid titrimetrisch zu bestimmen; doch gab weder die Oxydation mit Bromat noch die mit Jodat zufriedenstellende Werte. Nach R. Montequi und J. G. Carreró[3]) soll sich die Oxydation mit Bromat indessen doch durchführen lassen. Unserer Erwartung entsprechend kann man mit Hilfe von alkalischer Permanganatlösung den Rhodanrest nach Zerstörung des Chromrhodanidkomplexes maßanalytisch quantitativ erfassen. Da 1 CNS′ nach unserm Verfahren 8 Äquivalente Permanganat verbraucht, entsprechend der Gleichung:

$$CNS' + 4\,O + OH' = SO_4'' + HNCO,$$

so kommen bei der Titration des Wismutchromrhodanids auf 1 Atom Wismut 48 Äquivalente Permanganat; das ist mehr als das Äquivalentverhältnis irgend eines der bisher bekannten Titrierverfahren für Wismut, wie die Tabelle (Seite 4) zeigt.

Arbeitsvorschrift für die Wismutbestimmung.

a) Fällung und Aufbereitung des Wismutchromrhodanids.

Die Fällung des Wismutchromrhodanids wird so ausgeführt, wie es C. Mahr[4]) vorschreibt, d. h. in 0,3 n- bis n-salpeter- oder schwefelsaurer Lösung bei Abwesenheit von Chlor-Ionen[5]) mit einer etwa 10%igen Lösung des käuflichen Kaliumchromrhodanids und bei Zimmertemperatur. Um einerseits einen gut filtrierbaren, nicht zu feinkörnigen Niederschlag zu bekommen und um andererseits die Umsetzung quantitativ zu gestalten, hält man vorteilhaft eine Konzentration von etwa 1 *mg* Wismut auf je 5 *ccm* Lösung ein. Nach Beginn der Krystallisation des Wismutchromrhodanids läßt man das Reaktionsgemisch etwa 10 Min. lang stehen (während dieser Zeit wird gelegentlich umgeschwenkt). Dann filtriert man durch eine Jenaer Glasfilternutsche G 4. Den kleinen Rest des Niederschlages, der gewöhnlich an der Wand des Fällungsgefäßes fest haften bleibt, braucht man nicht zu entfernen; dadurch, daß man die zur weiteren Verarbeitung benutzten Reagenzien immer zuerst in das Fällungsgefäß und von da aus auf die Filternutsche bringt, wird auch jener Niederschlagsrest quantitativ mit verarbeitet. Nach dem Waschen des

[1]) H. Stamm, Angew. Chem. **47**, 795 (1934). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 313 (1932); vgl. diese Ztschrft. **102**, 41 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **98**, 185 (1934). — [3]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **31**, 242 (1933); vgl. diese Ztschrft. **102**, 41 (1935). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 313 (1932); vgl. diese Ztschrft. **102**, 41 (1935). — [5]) C. Mahr, diese Ztschrft. **93**, 434 (1933).

Autoren	Titration	1 Atom Bi entspricht
W. Hiltner u. W. Gittel[1]	von Cl in BiOCl (potentiometrisch)	1 Äq. Silbernitrat
C. Mahr[2]	von Cr in Bi $[Cr(CNS)_6]$	3 Äq. Thiosulfat
A. Kurtenacker u. Felicitas Werner[3]	von $Fe^{\cdot\cdot}$, entstanden durch Auflösen von Bi in salzsaurer $FeCl_3$-Lösung	3 Äq. Permanganat
J. Hanuš u. A. Jílek[4]	,, ,,	,, ,,
H. Kubina u. J. Plichta[5].	,, ,,	,, ,,
G. G. Reißaus[6] . . .	von $Cu^{\cdot}$, entstanden durch Umsetzung von $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ mit 3 Cu zu $Bi + 3\,Cu^{\cdot}$	3 Äq. Bromat
E. Zintl u. A. Rauch[7]	von $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Reduktion mit $TiCl_3$ (potentiometrisch)	etwa 3 Äq. Titantrichlorid (empirischer Faktor)
C. Mahr[8]	von NH_3 in $[Cr(NH_3)_6]$ $[BiBr_6]$	6 Äq. Säure
Richard Berg u. O. Wurm[9]	von J im Oxin-Tetrajodobismutit	8 Äq. Jodat
R. Montequi u. J. G. Carreró[10]	von CNS in Bi $[Cr(CNS)_6]$	36 Äq. Bromat
H. Stamm u. Margot Goehring	von CNS in Bi $[Cr(CNS)_6]$	48 Äq. Permanganat

Niederschlags setzt man die Filternutsche auf eine saubere Saugflasche. Nun wird das Filter, ohne daß gesaugt wird, mit etwa 10 *ccm* ½—1%iger Natronlauge (NaOH e natrio pro anal.) übergossen. Durch Verrühren mit einem Glasstab sorgt man dafür, daß alle Teile des Niederschlags mit der Lauge in Berührung kommen. Dabei nimmt die Lösung eine violette Färbung (Natriumchromrhodanid) an, während der Niederschlag seine

[1]) Diese Ztschrft. **99**, 170 (1934). — [2]) a. a. O. — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **123**, 166 (1922); vgl. diese Ztschrft. **63**, 311 (1923). — [4]) Chemické Listy **18**, 8 (1925); vgl. diese Ztschrft. **69**, 247 (1926). — [5]) Diese Ztschrft. **72**, 201 (1927). — [6]) Diese Ztschrft. **70**, 300 (1927). — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **139**, 397 (1924); vgl. diese Ztschrft. **67**, 204 (1924/25); Ztschrft. f. Elektrochem. **31**, 428 (1925); vgl. diese Ztschrft. **68**, 251 (1926). — [8]) Diese Ztschrft. **93**, 433 (1933). — [9]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1664 (1927); vgl. auch diese Ztschrft. **72**, 178 (1927). — [10]) a. a. O.

Farbe von Rot nach Grau ändert. Die Lösung wird abgesaugt, der Rückstand mit wenigen Kubikzentimetern Wasser gewaschen und, nach Unterbrechung des Saugens, mit etwa 10 *ccm* ½—1%iger Schwefelsäure verrührt. Dadurch soll aus dem grauen Rückstand, der ein basisches Wismutchromrhodanid ist und sich durch Natronlauge nicht weiter zerlegen läßt, Wismuthydroxyd herausgelöst werden, so daß (durch Natronlauge wieder angreifbares) neutrales Wismutchromrhodanid zurückgebildet wird. Nach Absaugen der Säure (sämtliche Filtrate der Aufbereitung werden selbstverständlich vereinigt), wird wieder mit einigen Kubikzentimetern Wasser gewaschen. Dann beginnt die Behandlung mit Natronlauge, Wasser und Schwefelsäure, wie soeben beschrieben, ein zweites Mal. Bei kleinen Niederschlagsmengen (bis zu einem Gehalt von etwa 5 *mg* Wismut) ist danach das gesamte Chromrhodanid im Filtrat, was man daran erkennt, daß die Filterplatte beim Betupfen mit einigen Tropfen ungefähr 50%iger Schwefelsäure keinen roten Schimmer (von zurückgebildetem Wismutchromrhodanid) mehr bekommt. Bei größeren Mengen Niederschlag wird man die abwechselnde Behandlung mit Lauge und Säure unter Umständen nochmals wiederholen müssen. Das Gesamtfiltrat (etwa 100 *ccm*) wird, wenn nötig, mit so viel Natronlauge versetzt, daß es Lackmuspapier beim Betüpfeln gerade bläut. Dann wird es erhitzt und 10 Min. lang in schwachem Sieden gehalten. Dabei scheidet sich alles Chrom und Wismut als hellgrünes Oxydhydratgemisch aus. Man filtriert nun durch ein Jenaer Glasfilter G 4[1]). Das Filtrat enthält das gesamte Rhodanid und ist nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur fertig zur Titration.

b) Titration.

Man braucht folgende Lösungen, die aus den reinsten im Handel erhältlichen Reagenzien und reinem (am besten über Kaliumpermanganat destilliertem) Wasser hergestellt werden:

1. Kaliumpermanganatlösung, ungefähr 0,1 m. Der Titer dieser Lösung braucht nicht bekannt zu sein.

2. Konzentrierte Natronlauge (30 *g* NaOH e natrio in 100 *ccm* Lauge).

3. Oxalsäure, etwas stärker als 0,25 m, enthaltend etwa 34 *g* $H_2C_2O_4.2\,H_2O$ im Liter; der genaue Titer braucht nicht bekannt zu sein.

4. Starke Schwefelsäure, hergestellt durch Mischen von 1 Gewichtsteil Wasser mit 1 Gewichtsteil reinster konzentrierter Schwefelsäure.

5. Manganosulfatlösung (50 *g* $MnSO_4.4\,H_2O$ im Liter).

6. 0,02 m-Permanganatlösung, enthaltend 3,161 *g* $KMnO_4$ im Liter, eingestellt gegen 0,1 n-Oxalsäurelösung. Nur von dieser Permanganatlösung muß man den Titer kennen.

---

[1]) Im Laufe unserer Untersuchungen zeigte sich, daß Chrom bei der Titration stört.

In ein Titriergefäß von ungefähr 500 *ccm* Inhalt pipettiert man 20 *ccm* etwa 0,1 m-Permanganatlösung (1) und gibt dazu ungefähr 10 *ccm* Natronlauge (2) sowie die nach Abschnitt a zum Schluß erhaltene Rhodanidlösung, und zwar verwendet man, wenn die zur Analyse gebrachte Wismutmenge 5 *mg* oder weniger betragen hat, die gesamte Rhodanidlösung, sonst einen aliquoten Teil[1]). Das Reaktionsgemisch bleibt nun 25—30 Min. lang stehen; während dieser Wartezeit vollzieht sich die Oxydation des Rhodanids zu Sulfat und Cyanat. Danach wird mit reinstem Wasser, falls erforderlich, auf 150—200 *ccm* verdünnt und anschließend mit etwa 10 *ccm* Schwefelsäure (4), genau 20 *ccm* Oxalsäurelösung (3) und etwa 10 *ccm* Mangansulfatlösung (5) versetzt (Reihenfolge!). Beim Umschwenken hellt sich die Farbe der Lösung bis zu Gelb auf, beim anschließenden Erwärmen auf etwa 50° tritt rasch völlige Entfärbung ein. Jetzt titriert man die übrig gebliebene Oxalsäure mit 0,02 m-Permanganatlösung (6). Von der hierbei verbrauchten Menge an 0,02 m-Permanganatlösung, dem „Titrationsverbrauch", muß der „Leerverbrauch" subtrahiert werden, das ist das Volumen an Permanganatlösung (6), das sich bei der Titration ergibt, wenn kein Rhodanid vorhanden ist[2]).

c) Die Feststellung des Leerverbrauches.

In die Vorlage pipettiert man 20 *ccm* 0,1 m-Permanganatlösung (1), dazu gibt man 5 *ccm* Schwefelsäure (4) und 150 *ccm* reinen destillierten Wassers. Nun werden 20 *ccm* Oxalsäurelösung (3) einpipettiert und etwa 10 *ccm* Manganosulfatlösung (5) zugesetzt (in dieser Reihenfolge!). Das ganze Gemisch wird dann unter gelegentlichem Umschwenken auf etwa 50° erhitzt, wobei unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung Entfärbung eintritt. Der nun noch vorhandene Oxalsäureüberschuß wird mit 0,02 m-Permanganatlösung (6) austitriert; das dazu notwendige Permanganatvolumen ist der gesuchte Leerverbrauch. Da man bei der eigentlichen Titration stets wieder mit den gleichen Mengen der Lösungen 1 und 3 arbeitet, braucht man deren Titer nicht zu berücksichtigen, sondern nur den Leerverbrauch in Rechnung zu stellen. Beim Pipettieren der Lösungen 1 und 3 muß man immer möglichst gleichmäßig arbeiten, da jeder Pipettierfehler sich — infolge des Überganges

[1]) Hat man keinen Anhalt, wie groß die angewendete Wismutmenge gewesen ist, so erkennt man ein Zuviel an Rhodanid (entsprechend einer zu großen Bi-Menge) daran, daß die Farbe des Permanganats nach Reinblau umschlägt (vollständige Reduktion zu Manganat). Man kann dann, um zu ermitteln, welchen Bruchteil der Substanz bzw. der Rhodanidlösung man beim nächsten Versuch zu verwenden hat, weitere je 20 *ccm* Permanganatlösung (1) und 10 *ccm* Natronlauge (2) zusetzen, bis auch nach längerem Stehen die rote Permanganatfarbe nicht mehr völlig verschwindet. — [2]) Diese Ausführungsform der Titration gründet sich auf umfangreiche Versuche zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen, die ausführlich beschrieben sind in der eingangs zitierten Monographie von H. Stamm.

von 0,1 m auf 0,02 m-Permanganatlösung — beim Austitrieren verfünffacht.

d) Berechnung der Analyse.

Der auf das Rhodanid entfallende Anteil an 0,02 m-Permanganatlösung, also die Differenz zwischen Titrationsverbrauch und Leerverbrauch, ist genau so groß wie das Volumen, das man finden würde, wenn sich das Rhodanid direkt in saurer Lösung mit Permanganat titrieren ließe, was bekanntlich nach den Untersuchungen zahlreicher Autoren[1]) nicht exakt möglich ist. 1 *ccm* 0,02 m-Permanganatlösung entspricht 0,7259 *mg* CNS′ und 0,4354 *mg* Bi.

Beleganalysen.

1. Rhodanidbestimmung.

Um festzustellen, wie lange ein Gemisch von alkalischer Permanganatlösung und Rhodanid stehen bleiben muß, damit eine quantitative Oxydation des Rhodanids stattfindet, haben wir folgende Titrationen mit wechselnder Wartezeit durchgeführt, wobei wir uns im übrigen der oben für die Wismutbestimmung gegebenen Vorschrift sinngemäß bedient haben.

Eine Kaliumrhodanidlösung, deren Faktor gegen Silber-Ionen (nach Volhard) 0,1018 betrug, wurde auf das Achtfache verdünnt; diese verdünnte Rhodanidlösung hatte jetzt (entsprechend dem Äquivalentverhältnis) gegen Permanganat den gleichen Faktor, wie die unverdünnte Lösung gegen Silber, d. h. 10 *ccm* der verdünnten Rhodanidlösung mußten theoretisch 10,18 *ccm* 0,02 m-Permanganatlösung verbrauchen. Wir fanden folgende Werte dafür:

Wartezeit in Minuten	10	15	20	25	30
ccm 0,02 m-Kaliumpermanganatlösung	9,72	9,94	10,12	10,19	10,19

Bei 25 und 30 Min. Wartezeit ergaben sich richtige Werte. Um den Verhältnissen bei der Titration geringer Wismutmengen (etwa 5 *mg*) nahezukommen, wo man das Gesamtfiltrat einer Aufbereitung zur Oxydation benutzt, wurde bei diesen Rhodanidbestimmungen das Oxydationsgemisch noch mit 100 *ccm* Wasser verdünnt. Ließ man diesen Wasserzusatz weg, so wurden bei der Titration die richtigen Werte bereits mit 20 Min. Oxydationszeit erreicht.

2. Wismutbestimmung.

mg Wismut angewendet	43,7	49,6	4,96	4,96	2,03	2,03
mg Wismut gefunden	43,5	49,7	4,96	4,96	1,98	2,04.

Bei den beiden ersten Bestimmungen wurde jeweils der zehnte Teil der bei der Aufbereitung angefallenen Rhodanidlösung titriert, bei den

[1]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II., S. 312 (1931); dort auch weitere Literatur.

übrigen die gesamte Lösung. Das Verfahren erweist sich also für die Titration von Wismutmengen bis zur Größenordnung von 1 *mg* herab als brauchbar. Ist der Wismutgehalt der Lösung noch kleiner, so wird sich die geringfügige Löslichkeit des Wismutchromrhodanids störend bemerkbar machen, die nach C. Mahr[1]) ungefähr 1:300000 ist.

Herrn cand. rer. nat. Heino John sind wir für verständnisvolle und geduldige Mitarbeit bei der Durchführung von Vorversuchen zu Dank verpflichtet.

Die maßanalytische Bestimmung geringer Mengen Blei in Zinkblenden.

(Schnellmethode.)

Von

Friedrich Grote.

[Eingegangen am 31. August 1938.]

Prinzip der Methode.

Die maßanalytische Bleibestimmung nach H. H. Alexander[2]) ist allgemein bekannt und braucht daher nicht näher erörtert zu werden. Nicht bekannt dagegen ist, daß man auch Proben ohne jeden Anhaltspunkt titrieren kann, wenn eine Lösung von Bleinitrat zur Verfügung steht, die auf die Molybdatlösung genau eingestellt ist. Praktisch wird hiermit jeder Fehler durch Übertitrieren ausgeschlossen. Kleinere Mengen können mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05% titriert werden, wenn man vor der Titration eine gemessene Menge Bleinitratlösung vorlegt und dann titriert.

Ausführung der Bestimmung.

2 *g* Blende werden mit 20 *ccm* Salzsäure (D 1,2) etwa 10 Min. erwärmt; dann setzt man 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,5) zu und läßt zur Trockne eindampfen. Nun gibt man 10 *ccm* Schwefelsäure (D 1,8) zu, läßt einige Minuten stark rauchen, setzt nach dem Erkalten 100 *ccm* Wasser zu, kocht auf, kühlt ab, filtriert, kocht das Filter mit 50 *ccm* Ammoniumacetat-Lösung und filtriert erneut ab. Das Filtrat kocht man auf, gibt 20 *ccm* eingestellte Bleinitratlösung zu und titriert dann mit Ammoniummolybdat-Lösung das Blei. Der Zusatz der Bleinitratlösung erfolgt aus dem Grunde, weil auf diese Weise eine schnelle und quantitative Fällung des Bleis als Molybdat erreicht wird. Ohne diesen Zusatz ist die Bestimmung geringer Mengen von Blei in Zinkblenden nicht möglich.

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 315 (1932); vgl. diese Ztschrft. **102**, 41 (1935). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **41**, 658 (1902); **42**, 630 (1903); siehe auch Lindt, diese Ztschrft. **57**, 71 (1918).

Folgende Lösungen werden benötigt:

1. Ammoniumacetat-Lösung, die aus 360 *ccm* 96%iger Essigsäure, 415 *ccm* 25%igem Ammoniak und 225 *ccm* Wasser besteht.

2. Bleinitratlösung (16,0 *g* Bleinitrat im Liter).

3. Ammoniummolybdat-Lösung, enthaltend 8,7 *g/l*.

Das Aussalzen bei mikrochemischen Reaktionen.

Das System Antipyrin — Wasser — Natriumchlorid — Temperatur.

Von

Dr. B. V. J. Cuvelier,

Chef des travaux an dem Laboratorium für Analytische Chemie der Universität Gent.

[Eingegangen am 20. August 1938.]

Bei mikrochemischen Aussalzreaktionen organischer Stoffe durch Mineralsalze bezweckt man, als Reaktionsprodukt gut ausgebildete Krystalle zu bekommen. Sehr häufig jedoch entsteht statt dieser eine flüssige Phase, die sich in Gestalt kleiner Tropfen einstellt und dem Ganzen ein milchartiges Aussehen verleiht. Dann und wann gelingt es, die entstandenen Tropfen zum Auskrystallisieren zu bringen, sei es, daß dieses durch Kratzen oder durch kürzeres oder längeres ruhiges Aufbewahren, sei es, daß es durch Impfen mit homöopathischen Mengen geschieht. In vielen Fällen wird eine analytische Reaktion dadurch unbrauchbar, daß es nicht möglich ist, die Tropfen in den Krystallzustand überzuführen. Mancher Autor muß dann auf die Unbrauchbarkeit der vorgeschlagenen Reaktion schließen. Beispielsweise braucht nur auf das ausgezeichnete Werk von F. Amelink[1]) hingewiesen zu werden, in dem fast auf jeder Seite mit dieser Erscheinung gekämpft wird.

Auf dem im April 1936 in Gent abgehaltenen XXIX. Flämischen Natur- und Arzneiwissenschaftlichen Kongreß habe ich in einer einleitenden Mitteilung über Aussalzungs- und Einsalzungserscheinungen bei mikrochemischen Reaktionen mir unter anderen die Frage gestellt: „Weshalb bekommt man bei mikrochemischen Aussalzreaktionen bald ein Krystall-Reaktionsprodukt, bald eine milchartige Absonderung, sei es, daß diese später krystallisiert oder daß sie hartnäckig in Tropfenform bleibt?" Diese Frage wird man sich bestimmt stellen dürfen nach Aussalzung einer Reihe von organischen Stoffen und sie wird sich auch gegebenenfalls für denselben Stoff aufdrängen.

Als Beispiel soll die Aussalzreaktion mit Natriumchlorid untersucht werden, das einer Antipyrinlösung zugefügt wird.

---

[1]) Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden (1934).

M. Wagenaar[1]) sagt hierüber, daß 1%ige und sogar 5%ige Antipyrinlösungen nicht durch festes Natriumchlorid ausgesalzen werden. Stärkere Lösungen geben bei Hinzufügen von festem Natriumchlorid eine Absonderung in Tropfenform, die nur durch Impfen in den Krystallzustand überzuführen ist. Ammoniumsulfat dagegen kann Antipyrinlösung noch in Tropfenform aussalzen, wenn die Konzentration ungefähr 1% beträgt. Die Krystallisation scheint bei Anwendung von Ammoniumsulfat viel schwerer stattzufinden. Bei Pyramidon, Urotropin, vielen Alkaloiden und manchen anderen organischen Stoffen kann man ähnliche Erscheinungen beobachten.

Von dieser ziemlich allgemeinen Erscheinung habe ich mir eine deutliche Vorstellung und einen genauen Begriff machen wollen durch die exakte Nachprüfung der einzelnen Vorgänge bei einem bestimmten System bei steigender Salzkonzentration. Während meines Aufenthalts am pharmazeutischen Laboratorium der Reichsuniversität in Utrecht hat Professor N. Schoorl, Direktor dieses Laboratoriums, meine Aufmerksamkeit auf das Antipyrin-Wasser-System gelenkt und mir im Verlauf dieser Untersuchungen manchen nützlichen Rat erteilt. Es sei mir erlaubt, ihm an dieser Stelle dafür meinen herzlichen Dank abzustatten.

Im einzelnen wurden folgende Versuche durchgeführt:

Das reine Antipyrin-Wasser-System wurde untersucht von R. Kremann und E. Janetzky[2]). Das Ergebnis ihrer Arbeit wird in der graphischen Darstellung (Abb. 1, S. 11) durch die punktierte Linie OEB dargestellt, von der OE die Eislinie und EB das Auflösbarkeitsgleichgewicht darstellt. Ich habe es mir zur Aufgabe gemacht, die Verschiebung der Auflösbarkeitslinie bei veränderlichen Salzkonzentrationen zu bestimmen. Zu diesem Zweck habe ich Mischungen aus bekannten Gewichtsmengen Antipyrin, Wasser und Natriumchlorid hergestellt, wobei Antipyrin Merck 7456 und Natriumchlorid Merck 6400 benutzt wurden. Die abgewogenen Mischungen wurden in ein Bad gebracht, dessen Temperatur sehr langsam gesteigert wurde, während die Mischung selbst dauernd geschüttelt wurde. Die Temperatur, bei der die Lösung gerade gesättigt war, wurde aufgezeichnet ebenso wie die Temperatur, bei der das Entmischungsgleichgewicht erreicht wurde. In manchen Fällen konnte die Entmischungstemperatur durch Nebenumstände, von denen vor allem die Auflösung des Antipyrins anzugeben ist, nicht erreicht werden. Versuche bei Temperaturen unter 20° C wurden nicht durchgeführt, da ich nur dem wechselseitigen Einfluß von Krystallisation und Entmischung nachgehen wollte, was am besten zwischen 30° und 70° C möglich war. Das Gebiet der starken Antipyrinkonzentrationen (80%, 90% und mehr) habe ich nicht in der graphischen Darstellung unterbringen können

[1]) Pharm. Weekbl. **72**, 642 (1935). — [2]) Monatsh. f. Chem. **44**, 52 (1923).

infolge von allerlei störenden Abweichungen, wie die Bildung schleimartiger Mischungen und besonders die Unvermischbarkeit des Natriumchlorids mit sehr starken Antipyrinlösungen, die sogar bei sehr kleinen Natriumchloridkonzentrationen zu beobachten war.

In die Tabelle I (S. 12) habe ich einige Resultate der durchgeführten Versuche aufgenommen. Zuerst bespreche ich drei Reihen von Versuchen bei konstanter Salzkonzentration und nachher einige Ergebnisse von Versuchen bei veränderlicher Salzkonzentration.

In Abb. 1 werden die durchgeführten Versuche graphisch dargestellt.

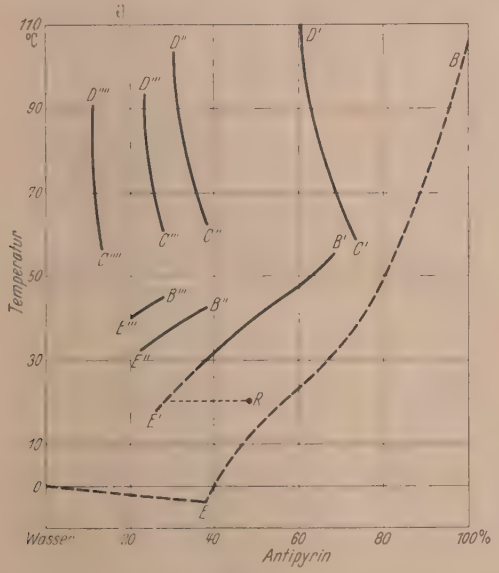


Abb. 1.

Abb. 1 zeigt, daß bei Anwesenheit einer bestimmten Salzkonzentration das ursprüngliche Auflösbarkeitsgleichgewicht des reinen Antipyrin-Wasser-Systems nach links verschoben wird, d. h. nach der wasserreichen Seite hin. Die Linien E′B′, E″B″, E‴B‴ stellen diese Verschiebung dar. Die Verschiebung der Auflösbarkeitslinie ist um so stärker, je größer die Salzkonzentration wird, ohne jedoch direkt proportional zu der Salzkonzentration zu sein, wie das aus dem asymptotischen Verlauf der Linien in Abb. 2 (S. 12) zu ersehen ist.

Bei Anwesenheit von Natriumchlorid werden in den Systemen auch noch Entmischungsgleichgewichtslinien festgestellt, dargestellt durch die Linien C′D′, C″D″, C‴D‴, die in der ursprünglichen Darstellung Antipyrin-Wasser nicht angegeben sind. Zu wiederholten Malen habe ich

Tabelle I.

Natrium-chlorid %	Antipyrin %	Gleichgewichts-temperatur der gesättigten Lösung °C	Gleichgewichts-temperatur der Entmischung °C	Anmerkungen
3,675	35,68	28	—	kocht bei 102°
—	45,85	37	—	„ „ 101°
—	58,20	46	—	„ „ 105°
—	63,60	51	89	
—	68,20	56	72,5	
—	73,70	—	60	
8,98	24,32	32	—	
—	33,30	40	80	
—	33,95	40,5	76	
—	38,3	43	62,5	
11,64	19,66	39,5	—	
—	25,2	43	72,5	
—	26,1	44	67,5	
—	27,75	46	61	
14,08	33,32	—	51	
14,58	12,25	—	91	
15,06	12,65	—	80	
16,35	8,66	—	89	
16,68	14,00	—	58	

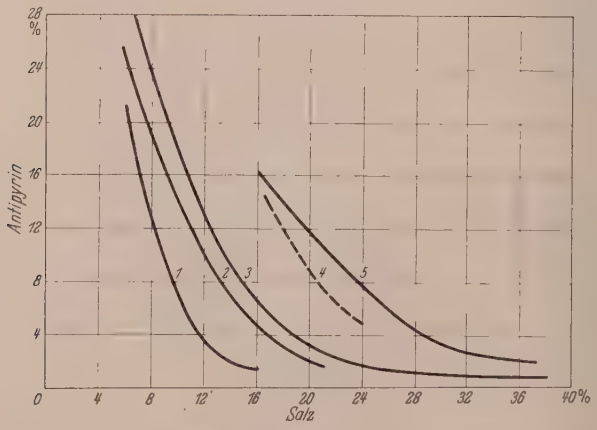


Abb. 2.

versucht, auch Entmischungsgebiete im Antipyrin-Wasser-System zu finden, aber ohne Erfolg. Daß bei sehr hohen Temperaturen solche

gefunden werden können, ist theoretisch denkbar; praktisch aber kann man dies bei dem normalen Druck, bei dem meine Untersuchungen gemacht wurden, nicht experimentell nachweisen, weil eine Antipyrin-Wasser-Mischung der Auflösung bei über 260° ausgesetzt werden muß. Bis 260° habe ich das ganze Gebiet von 0% bis 100% Antipyrin untersucht und keine Spur eines Entmischungsgebiets entdecken können. Meine Vermutung, ein Entmischungsgebiet im reinen Antipyrin-Wasser-System vor allem bei hoher Temperatur und einem hohen Antipyrin-Gehalt anzutreffen, beruht auf der Tatsache, daß die Entmischungslinien C′D′, C″D″, C‴D‴ nach den kleinen Salzkonzentrationen hin sich einander immer mehr anzunähern scheinen.

Mit Hilfe der geschilderten Versuche kann man sich eine Vorstellung machen von dem Verlauf der mikrochemischen Aussalzreaktion von Antipyrin durch festes Natriumchlorid. Nun soll die praktische Ausführung der Reaktion auf einem Tüpfelglas etwas genauer betrachtet werden: Wir nehmen 1 Tropfen einer Antipyrin-Lösung und fügen bei Zimmertemperatur von 20° eine kleine Menge festen Natriumchlorids hinzu. Nehmen wir an, die Antipyrin-Lösung sei in der graphischen Darstellung (Abb. 1, S. 11) dargestellt durch den Punkt R. Nehmen wir der Klarheit halber noch an, daß das hinzugefügte Natriumchlorid 3,675% beträgt. Durch die Anwesenheit des eingebrachten Natriumchlorids wird die Mischung von Antipyrin übersättigt und auf Grund der graphischen Darstellung würde man eine krystalline Abscheidung des Antipyrins erwarten. Meistenteils erfolgt jedoch diese nicht und statt einer Krystallphase zeigt sich gewöhnlich Tropfenbildung. Diese Beobachtung stimmt mit den Versuchsergebnissen von Wagenaar[1]) überein. Ich habe jedoch immer feststellen können, daß diese flüssige Phase schließlich in den Krystallzustand übergeht, wenn diese Umwandlung sich auch erst nach vielen Tagen der Ruhe oder durch Kratzen meistens nach sehr kurzer Zeit oder durch Impfen vollzieht. Der schon von Wagenaar konstatierte Zustand ist vermutlich metastabil und scheint darauf hinzuweisen, daß unter und rechts von den Lösungslinien E′B′, E″B″, E‴B‴ metastabile Entmischungsgebiete verborgen liegen. Sobald die Krystallisation angefangen hat, krystallisiert alles ruhig aus bis zur Übereinstimmung mit der Gleichgewichtslinie bei jeder bestimmten Salzkonzentration. Auffallend ist, welche ungewohnt großen Dimensionen die Krystalle dann bisweilen annehmen. Bei mancher Probe, die ich ruhig stehen ließ, erhielt ich mehrere Zentimeter große Krystalle mit obendrein sehr schön gebildeten Flächen.

Die graphische Darstellung erklärt auch, weshalb konz. Antipyrin-Lösungen bei Zimmertemperatur leichter Krystallaussalzprodukte geben

[1]) a. a. O.

als verdünnte Lösungen. Je stärker die Antipyrin-Konzentration ist, desto weniger Natriumchlorid braucht man, um die Aussalzung hervorzurufen, und je geringer die Natriumchloridkonzentration ist, desto weiter erstreckt sich das Krystallisationsgebiet.

Abschließend kann folgendes gesagt werden: Bei den mikrochemischen Aussalzreaktionen von Antipyrin durch Natriumchlorid hat man nicht nur die Löslichkeit des Antipyrins gemäß einem Löslichkeitsgleichgewicht zu berücksichtigen. Infolge des Vorhandenseins stabiler Entmischungsgebiete bei höheren Temperaturen hat die mikrochemische Aussalzreaktion vorzugsweise bei Zimmertemperatur stattzufinden. Die Möglichkeit und das offenbar häufige Vorkommen metastabiler Entmischungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bedingen, daß nach passenden Hilfsmitteln gesucht wird, um die Krystallisation zu befördern. Die homöopathische Impfmethode liefert ein geeignetes Mittel, jeden metastabilen Zustand zu beseitigen.

Nunmehr soll die Wirkung des Natriumchlorids mit dem Aussalzvermögen anderer Mineralsalze verglichen werden.

In Abb. 2 (S. 12) werden die Entmischungsgleichgewichte nach Zusatz verschiedener Mineralsalze dargestellt. Die Linien 1, 2, 3 und 5 entsprechen den Entmischungsgleichgewichten von wäßrigen Antipyrin-Lösungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in der Reihenfolge:

1. Antipyrin-Kaliumfluorid,
2. Antipyrin-Ammoniumhydrophosphat,
3. Antipyrin-Ammoniumsulfat und
5. Antipyrin-Natriumsulfat.

Die Linie 4 gibt das Entmischungsgleichgewicht Antipyrin-Natriumchlorid bei 50° C wieder. Bei 20° gibt Natriumchlorid wohl oft Aussalzungen in Tropfenform, meistens halten sich aber die Tropfen nicht lange, sehr leicht tritt dann Krystallisation auf. Bei erhöhter Temperatur kann das Entmischungsgleichgewicht viel leichter weiter verfolgt werden. Der Unterschied zwischen Proben bei 20° und Proben bei 50° besteht in einer Verschiebung nach rechts bei Temperaturen unter 50°.

Die graphische Darstellung läßt die Ursachen erkennen, weshalb Ammoniumsulfat eine 1%ige Antipyrin-Lösung noch auszusalzen vermag, während Natriumchlorid das nicht mehr kann. Der Unterschied im Aussalzvermögen kann in zwei Richtungen gesucht werden: erstens im Hydratationsvermögen des Salzes und zweitens in der Löslichkeit des benutzten Salzes. Die „Salzwahl" bei mikrochemischen Aussalzreaktionen habe ich in einer früheren Mitteilung[1]) behandelt, weshalb es hier genügt, die angestellten Versuche in graphischer Darstellung übersichtlich anzugeben.

[1]) Diese Ztschrft. **105**, 325 (1936).

Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure auf der Grundlage der Methode von N. v. Lorenz unter Anwendung der Tauchfiltration.

Von

L. Gisiger.

Mitteilung aus der Eidgenössischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon.

[Eingegangen am 25. August 1938.]

I. Einleitung.

Für die direkte Bestimmung der Phosphorsäure in reiner Alkalilösung existiert eine ganze Reihe sehr genauer Methoden; viele davon verlieren aber ihre Genauigkeit, sobald die Phosphorsäure neben anderen Substanzen vorhanden ist, wie diese beim Auflösen und Aufschließen der Handelsdünger in Lösung gebracht werden. Die Mehrzahl der Methoden, die ihre Genauigkeit beibehalten wollen, kommt ohne zweimaliges Fällen der Phosphorsäure überhaupt nicht aus; sie gestattet somit kein rasches Arbeiten, wie dies bei Massenuntersuchungen unbedingt anzustreben und notwendig ist. Nach den Angaben der Literatur sind allein die beiden Molybdänverfahren von E. A. Grete und N. v. Lorenz praktisch unabhängig von den die Phosphorsäure begleitenden Stoffen, während alle Modifikationen der direkten Magnesiafällung je nach den vorhandenen Begleitstoffen veränderte Phosphorsäurewerte ergeben; am besten haben sich noch die sogenannten Citratmethoden bewährt. Obwohl bei vergleichenden Bestimmungen ihre Genauigkeit immer wieder bemängelt worden ist, haben sie im Gegensatz zu den erwähnten Molybdänmethoden eine weite Verbreitung gefunden.

Die Gründe erforschen, warum die als überaus genau bekannten Molybdänmethoden in der laufenden Düngerkontrolle nur selten angewendet werden, heißt die Bedingungen ermitteln, die eine Methode erfüllen muß, damit sie auch angewendet wird. Fast als selbstverständliche Bedingungen treten in den Vordergrund die Genauigkeit, die einfache Handhabung und damit die rasche Ausführbarkeit der Methode.

Im folgenden wird eine acidimetrische Methode beschrieben, in der die bisherigen und neue Untersuchungen über die Bildung des Ammoniumphosphormolybdates auf der Grundlage der Methode von N. v. Lorenz und die für rasches Arbeiten zur Verfügung stehenden technischen Hilfsmittel nach Möglichkeit berücksichtigt werden, so daß die Methode die oben gestellten Bedingungen weitgehend erfüllt.

II. Die Molybdänmethoden.

Je nach der Art der Bestimmung lassen sich die für die Kontrolle vorgeschlagenen Molybdänmethoden in gewichtsanalytische, maßana-

lytische und colorimetrische Methoden einteilen. Es sei gleich vorausgeschickt, daß heute noch die Verfahren fehlen, die ein rasches und zugleich genaues Arbeiten auf colorimetrischem Wege ermöglichen[1]).

Bei den gewichtsanalytischen Methoden wird der Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlag gewogen, der entweder unter genau einzuhaltenden Bedingungen getrocknet oder durch schwaches Glühen (Rotglut) in Molybdänsäure-Phosphorsäureanhydrid übergeführt wird. Die Berechnung der Phosphorsäure erfolgt mit Hilfe von empirisch ermittelten Faktoren, die wechseln[2]).

Die maßanalytischen Methoden, die sich des Ammoniumphosphormolybdates bedienen, um die Phosphorsäure zu bestimmen, lassen sich in 4 Gruppen teilen.

1. Die acidimetrischen Methoden bestimmen entweder (a) durch Überdestillieren und Titrieren das Ammoniak und berechnen daraus nach dem Verhältnis 6 NH_3:1 P_2O_5 die Phosphorsäure oder (b) lösen den ausgewaschenen Niederschlag in einer abgemessenen Menge Alkalilauge und titrieren den Überschuß mit Säure; aus der verbrauchten Menge Alkali wird der Molybdängehalt des Niederschlags und aus dem Verhältnis 24 MoO_3:1 P_2O_5 die Phosphorsäure berechnet.

2. Bei den oxydimetrischen Methoden wird das Molybdän des Phosphorsäureniederschlags mit einem Reduktionsmittel reduziert und dann das Molybdänsesquioxyd durch Titration mit Kaliumpermanganat titriert. Die Berechnung der Phosphorsäure erfolgt nach dem Verhältnis 24 MoO_3:1 P_2O_5.

3. Die jodometrischen Methoden zersetzen den Molybdänniederschlag mit Jodkalium und Salzsäure und berechnen aus dem ausgeschiedenen Jod die Molybdänsäure und weiter die Phosphorsäure.

4. Bei den fällungsanalytischen Methoden wird die warme Phosphorsäurelösung mit einer eingestellten Molybdänlösung titriert, bis kein Niederschlag mehr entsteht; aus dem Verbrauch der Molybdänlösung wird der Phosphorsäuregehalt berechnet.

III. Die Grundlagen der Molybdänmethoden, speziell der Methode von N. v. Lorenz.

Alle Molybdänsäureverfahren haben zur Voraussetzung, daß ein Niederschlag mit konstantem Verhältnis von NH_3:MoO_3:P_2O_5 entsteht.

[1]) K. C. Scheel, diese Ztschrft. **105**, 256 (1936). Scheel gibt an, daß eine Person bei guter Zeiteinteilung in $1^1/_2$ Stdn. nur zehn Bestimmungen ausführen kann. M. Popp und H. Westerhoff, Bodenkunde u. Pflanzenern. **4**, 19 (1937). Diese beiden Autoren können die colorimetrischen Methoden wegen ihrer mangelnden Genauigkeit für die Düngerkontrolle nicht vorbehaltlos empfehlen. — [2]) G. Jorgensen, diese Ztschrft. **107**, 161 (1936). G. H. G. Lagers, diese Ztschrft. **47**, 561 (1908).

Nach den Untersuchungen von N. v. Lorenz entsteht je nach dem Molybdänsäureüberschuß und dem Vorhandensein von Sulfat-Ionen ein molybdänreicherer Niederschlag als dem Verhältnis

$$24\ MoO_3 : 1\ P_2O_5$$

entsprechen würde[1]). In konsequenter und logischer Weise wurde diese Feststellung methodisch nur von N. v. Lorenz[2]) verwertet, bei den anderen Methoden ist dies nicht der Fall. Es ist daher begreiflich, daß die meisten Methoden, die die Phosphorsäure durch direktes Fällen mit Ammoniummolybdat bestimmen wollten, wegen ungenügender Konstanz des Niederschlags versagen mußten (G. H. G. Lagers, G. Jørgensen, D. J. Hissink). N. v. Lorenz stellt ein sulfathaltiges, molybdänreiches Reagens her, wodurch er bei allen Fällungen die beiden Hauptbedingungen für den molybdänreichsten Phosphorsäureniederschlag erreicht, nämlich bei der Fällung den Überschuß von Molybdänsäure und die Anwesenheit einer Mindestmenge von Sulfat-Ionen; dadurch erhalten wir im Niederschlag ein überaus konstantes Verhältnis von Molybdänsäure zu Phosphorsäure, und die Grundlage für ein Verfahren von hervorragender Genauigkeit ist geschaffen. Den Einfluß der in den Düngerlösungen die Phosphorsäure begleitenden Stoffe, wie Calcium-, Aluminium-, Eisen- und Kieselsäure-Ionen, drängt N. v. Lorenz dadurch vollkommen zurück, daß er für die Analyse nur kleine Mengen anwendet und diese mit einem Überschuß stark wirkender Agenzien zusammenbringt. In der Folge mußte demnach die Methode von N. v. Lorenz bei allen Nachprüfungen hinsichtlich ihrer Genauigkeit glänzend beurteilt werden. Dem Altmeister unter den agrikulturchemischen Analytikern und dem speziellen Kenner der Phosphorsäuremethoden, H. Neubauer[3]), gebührt unbedingt das Verdienst, immer und bei jeder gegebenen Gelegenheit auf den Wert der Lorenzschen Molybdänmethode hingewiesen und sie durch äußerst wertvolle Abänderungen verbessert zu haben.

IV. Die Titration des Molybdänniederschlags.

Vor Jahren, als es sich darum handelte, in der Schweiz eine einheitliche Methode für die Phosphorsäurebestimmung einzuführen, wurde das Verfahren von M. H. Pemberton[4]) eingehend geprüft und damit im Zusammenhang versucht, auch den nach N. v. Lorenz hergestellten Molybdänniederschlag nach Pemberton zu titrieren. Die Ergebnisse der Pembertonmethode zeigten überaus große Schwankungen, die auf

[1]) D. J. Hissink und H. v. d. Waerden, Chem. Weekbl. 1905, S. 179; vgl. diese Ztschrft. **47**, 563 (1908) und G. H. G. Lagers, diese Ztschrft. **47**, 561 (1908). — [2]) Landw. Vers.-St. **55**, 183 (1901); vgl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907); **102**, 233 (1935). [3]) H. Neubauer und F. Lücker, diese Ztschrft. **51**, 161 (1912). — [4]) Vorschrift aus Manuel des labor. sidérurgiques. Arbed terres-rouges, Paris und Bruxelles 1927, S. 134.

die schon erwähnte wechselnde Zusammensetzung des Molybdänniederschlags und vor allem auf seine geringe Beständigkeit beim Auswaschen[1]) zurückzuführen sind. Im Gegensatz hierzu ergab die Titration des Lorenzschen Niederschlags überaus gleichmäßige Zahlen. Leider erschien und war die damals versuchsweise verwendete Ausführungsform der Filtration sehr umständlich und zeitraubend; damit war Grund genug vorhanden, keine weiteren Versuche in dieser Richtung anzustellen. Zu alledem war der Molybdänniederschlag, der zusammen mit dem Filter mit überschüssiger Alkalilauge behandelt wurde, sehr schwer löslich; um ihn überhaupt in Lösung zu bringen, mußte das Filter mit einem Glasstab bearbeitet werden, bis es vollständig zerfallen war, wodurch ein Teil des frei gewordenen Ammoniaks durch die überschüssige Lauge direkt ausgetrieben wurde.

Um die damit verbundene Fehlerquelle auszuschalten, empfiehlt A. Neumann[2]), alles Ammoniak durch Kochen der alkalischen Lösung vollständig auszutreiben. Überaus glücklich erscheint in dieser Beziehung der Vorschlag von F. Scheffer[3]), den Lorenzschen Molybdänniederschlag zu titrieren, nach dessen Auflösen mit überschüssigem Alkali aber phenolphthaleinneutrales Formalin zuzusetzen. Dadurch wird das freie Ammoniak vollständig in Hexamethylentetramin umgesetzt und kommt für die Titrationsgleichung nicht mehr in Betracht. Allerdings darf dieser Zusatz erst unmittelbar vor dem Zurücktitrieren des Alkalis erfolgen; der erwähnte Ammoniakverlustfehler kann durch den Formalinzusatz also nicht vollständig beseitigt werden.

V. Neue Untersuchungen über die Titration des Molybdänniederschlags nach N. v. Lorenz.

Aus Andeutungen im vorigen Abschnitte geht hervor, daß die gravimetrische Methode von N. v. Lorenz überaus genaue Resultate ergibt und daß bei der acidimetrischen Bestimmung des Molybdänniederschlags nach dieser Methode der Laugenverbrauch für die Einheit Phosphorsäure überaus konstant war. Dabei zeigte es sich aber, daß bei Berechnung des Phosphorsäuregehaltes aus dem Laugenverbrauch der in der Literatur angegebene Umrechnungsfaktor nach dem Verhältnis Molybdänsäure : Phosphorsäure von 24:1 zu hohe Werte gab. Scheffer gibt bei Zusatz von Formalin für den Lorenzschen Molybdänniederschlag die folgende Titrationsgleichung an:

$$2\,[(NH_4)_3\,PO_4\,.\,12\,MoO_3\,2\,HNO_3] + 56\,NaOH = 24\,Na_2MoO_4 + 4\,NaNO_3 + 2\,Na_2HPO_4 + 32\,H_2O + 6\,NH_3.$$

[1]) Akten der Eidg. Landwirtsch. Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon. Ebenso L. W. Wladimirow und L. N. Lobanow, vgl. diese Ztschrft. **113**, 451 (1938). — [2]) H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, S. 170 (1913). — [3]) Landw. Vers.-St. **105**, 335 (1927); vgl. diese Ztschrft. **102**, 233 (1935).

Danach hätte der Lorenzsche Niederschlag die gleiche Zusammensetzung, wie sie schon von R. Woy, V. Eggertz und R. Finkener[1]) für den Niederschlag der übrigen Methoden angegeben wurde und die Neumann seiner Titrationsgleichung zugrunde legte. Auf 1 P_2O_5 würden 24 MoO_3, 6 NH_3 und 4 HNO_3 entfallen und bei der Titration ohne Formalinzusatz würden auf 1 P_2O_5 50,0 NaOH verlangt. Bei unseren Bestimmungen erhielten wir das Verhältnis 1 P_2O_5:50,40 NaOH.

Nach unseren Vorversuchen mit Phosphatlösungen von bekanntem Gehalt erwies sich also der Niederschlag säurereicher oder, was in der Titration praktisch zum gleichen Resultat führen müßte, ammoniakärmer. Es muß noch bemerkt werden, daß wir ohne Zusatz von Formalin titrierten. Damit waren die Bedingungen geschaffen, daß sich gegebenenfalls wesentliche Mengen Ammoniak aus der alkalischen Flüssigkeit verflüchtigen konnten. Die Ammoniakbestimmung in titrierten Lösungen ergab aber NH_3-Gehalte im Verhältnis von (6,3—6,5) NH_3:1 P_2O_5. Die aus dem Ammoniaküberschuß abgeleitete Hypothese, daß der Niederschlag wesentliche Mengen Ammoniumnitrat enthalte, wurde durch die Salpeterstickstoffbestimmung vollständig widerlegt, indem nur Spuren Nitratstickstoff festgestellt werden konnten, und zwar auf 1 P_2O_5 0,15—0,25 N aus Salpeter. Damit erwies sich aber auch der Niederschlag praktisch als salpetersäurefrei. Lorenz seinerseits hatte schon festgestellt, daß der Niederschlag immer schwefelsäurefrei erhalten wird, was wir in mehreren Versuchen bestätigt fanden, so daß nur noch die Möglichkeit übrig blieb, daß der Niederschlag auf 1 P_2O_5 mehr als 24 MoO_3 enthält.

1. Der Einfluß der Waschflüssigkeit auf den Ammoniakgehalt im Niederschlag.

F. Scheffer schreibt vor, den Molybdänniederschlag mit 0,5 bis 1%iger Natriumsulfatlösung auszuwaschen. Nach den Gesetzen des Basenaustausches ist es nicht ausgeschlossen, daß dabei, je nach der Intensität des Auswaschens, ein Teil der im Phosphorsäure-Molybdänkomplex vorhandenen Ammonium-Ionen mit Natrium austauscht und ersetzt wird.

Um den Einfluß der Waschflüssigkeit[2]) auf den Ammoniakgehalt des Molybdänniederschlags zu ermitteln, wurden von einer Lösung mit bekanntem Gehalt 6 Proben abgemessen und nach Lorenz gefällt. Die Niederschläge wurden mit verschiedenen Lösungen ausgewaschen, nämlich mit Wasser bzw. mit 2%igen Lösungen von Ammoniumnitrat, 1%igen Lösungen von Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Natriumsulfat und

[1]) Nach F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., II, S. 373 (1927); vgl. auch diese Ztschrft. **102**, 234 (1935). — [2]) H. Terlet und A. Briau, vgl. diese Ztschrft. **109**, 442 (1937).

Natriumnitrat. Hierauf wurde der Niederschlag acidimetrisch, und zwar ohne Zusatz von Formalin bestimmt; in der Titrationslösung wurde der Ammoniakgehalt nachher durch Destillation ermittelt.

Tabelle I.

Der Einfluß der Waschflüssigkeit auf den Phosphorsäuregehalt und den Ammoniakgehalt des Niederschlags.

Der Niederschlag wurde ausgewaschen mit	Die Titration entsprach *mg* P_2O_5	In der titrierten Lösung war Ammoniak vorhanden *mg*	Verhältnis $NH_3 : P_2O_5$ (P_2O_5 theoretisch)
Wasser	30,15 30,15	24,3	6,4 : 1 6,36 : 1
Lösungen von			
NH_4NO_3	30,15 30,08	39,6	10,35 : 1
KNO_3	29,65	13,95	3,65 : 1
K_2SO_4	29,73	13,05	3,41 : 1
$NaNO_3$	30,0	20,8	5,44 : 1
Na_2SO_4	30,08	20,8	5,44 : 1
NH_4NO_3 + Aceton	—	—	6,7 : 1

Auffallend ist in diesen Versuchen, daß das Auswaschen mit Wasser und neutralem Ammoniumnitrat bei der Titration keinen Unterschied für die Phosphorsäurewerte gibt, trotzdem beim Auswaschen mit Ammoniumnitrat der Niederschlag um rund $^2/_3$ ammoniakreicher ist, als wenn er mit Wasser ausgewaschen wird. Daraus ziehen wir den überaus wichtigen Schluß, daß für die acidimetrische Bestimmung der Lorenzsche Niederschlag direkt mit Wasser ausgewaschen werden darf. Dieser Ammoniaküberschuß stammt selbstverständlich vom Ammoniumnitratwaschwasser, das vor der Titration nicht extra verdrängt wurde. Weiter geht aus der Tabelle I hervor, daß das Auswaschen mit Kalisalzlösungen, Nitrat sowohl als auch Sulfat, bei der Titration deutlich zu niedrige Phosphorsäurewerte ergibt, während diese in dem mit Natriumsalzlösungen ausgewaschenen Niederschlag kaum merkbar tiefer ausfallen.

Beim Auswaschen des Ammonium-Phosphormolybdates mit verdünnten Kalisalzlösungen — es wurde 5mal mit 25 *ccm* einer 1%igen Lösung ausgewaschen — wird fast die Hälfte des zum Niederschlag gehörenden Ammoniaks ausgetauscht und durch Kalium-Ionen ersetzt. Ganz im Sinne der besonders aus der Kolloidchemie bekannten Adsorptionsenergie der Ionen vermögen die Natrium-Ionen, gleichgültig, ob in Gesellschaft von Sulfat-Ionen oder Nitrat-Ionen, nur einen kleinen Teil der Ammonium-Ionen zu verdrängen. Wenn wir den Ammoniakgehalt des mit Wasser ausgewaschenen Niederschlags gleich 100 setzen, so finden wir in den mit Kalisalzlösungen ausgewaschenen Niederschlägen nur 54 bis 57% und beim Auswaschen mit Natriumsalzen rund 85%. Nach den Gesetzen des Basenaustausches erfolgt dieser in äquivalenten Mengen,

so daß bei der Titration, unbekümmert um den Ammoniakgehalt des Niederschlags, gleiche Werte erwartet werden dürften. Wenn trotzdem die mit Kalisalzlösungen ausgewaschenen Niederschläge zu niedrige Titrationswerte ergeben, also weniger Lauge für die Zersetzung brauchen, so muß beim Auswaschen ein Teil der Molybdänsäure ausgewaschen worden sein.

Weiter gibt uns diese Tabelle eine Erklärung für die weiter oben besprochene Abweichung unseres Laugenfaktors von jenem, den Scheffer angegeben hat. Die Natrium-Ionen, die beim Auswaschen mit Natriumsulfat gegen Ammoniak des Niederschlags umtauschen, bedingen bei der Titration unter Zusatz von Formalin eine höhere Alkalescenz, die den das Verhältnis $(24\ MoO_3 + 2\ HNO_3) : 1\ P_2O_5$ überschreitenden Säuregehalt kompensiert; bei dem mit Kalisalzlösung ausgewaschenen Niederschlag müßte man eine entsprechend verdünntere Lauge anwenden, um richtige Werte zu erhalten.

Praktisch zu denselben Ergebnissen, wie diese eben skizziert wurden, kam W. Spengler[1]) bei seinen Untersuchungen über den Einfluß des Waschwassers auf die acidimetrische Phosphorsäurebestimmung, wobei die Titration unter Zusatz von Formalin nach der Methode Scheffers ausgeführt wurde. Unseres Erachtens wurde von Spengler offenbar dem Auswaschen von Molybdänsäure des Ammoniumphosphormolybdates mit Natriumsulfatlösung eine zu große Bedeutung zugemessen, während die Frage des Ammoniakgehaltes des Niederschlags vernachlässigt wurde. Bei jeder Titration ammoniakalischer Salzlösungen unter Zusatz von Formalin muß der Ammoniakgehalt stöchiometrisch in Rechnung gestellt werden. So ergibt sich unter Berücksichtigung des Ammoniakgehaltes ebenfalls eine einfache Erklärung für die von Spengler erwähnte Anomalie bei der Titration des acetonierten Niederschlags.

2. Der Molybdänsäuregehalt des Niederschlags.

Um den Molybdängehalt des Niederschlags zu bestimmen, wurde der nach Vorschrift hergestellte, mit Ammoniumnitrat und Aceton gewaschene und hierauf im Vakuum getrocknete Niederschlag, dessen Wassergehalt mit der Dampfspannung von verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) im Gleichgewicht stand, in einen Quarztiegel abgewogen und hierauf im bedeckten Tiegel bis zur schwachen Rotglut des Tiegelbodens erwärmt. Dabei entwichen das adsorbierte Wasser und das Krystallwasser, das noch vorhandene Ammoniumnitrat und zuletzt das Krystallammoniak; der Phosphormolybdänkomplex zerfällt in Molybdänsäureanhydrid und Phosphorpentoxyd und ist nach kurzer Glühdauer einheitlich dunkel gefärbt durch Molybdän, das in niederen Oxydationsstufen vorhanden ist. Wird noch weiter geglüht und dabei die Temperatur leicht gesteigert, dann

[1]) Diese Ztschrft. **111**, 241 (1938).

verschwindet allmählich die dunkle Farbe des Niederschlags, das Molybdän liegt einheitlich in der höchsten Oxydationsstufe vor; diese Oxydation ist mit einer meistens feststellbaren Gewichtszunahme (Bruchteil eines Milligramms) des Niederschlags verbunden. 15 Bestimmungen, wobei 8,238 *ccm* der Phosphatlösungen mit 40 *ccm* verschieden stark verdünnten Salpetersäurelösungen, vom reinen Wasser bis zur Salpetersäure (D 1,20) versetzt und hierauf in der Siedehitze mit 50 *ccm* Sulfatmolybdänreagens gefällt wurden, ergaben einen mittleren Molybdängehalt von

$$26{,}25 \pm 0{,}084\ MoO_3 : 1\ P_2O_5.$$

Für den genau nach der Vorschrift Lorenz-Neubauer getrockneten Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlag ist demnach die folgende Zusammensetzung wahrscheinlich:

Tabelle II.

Molarität	Verbindungsgewicht	Zusammensetzung
1 P_2O_5 (3,295 %)	(2 PO_4) 190	4,41 % PO_4
26,25 MoO_3	3780	87,71 % MoO_3
6,25 NH_3	112,5	2,61 % NH_4
0,45 (0,4—0,5) NH_4NO_3	36,0	0,84 % NH_4NO_3
10,6 H_2O	190,6	4,43 % H_2O (Restbestimmung)

Der getrocknete Niederschlag hätte also die Formel

$$[2\ (NH_4)_3PO_4 \cdot 24\ MoO_3]_4 \cdot NH_4 \cdot 9\ MoO_3 \cdot \underbrace{42{,}4\ H_2O \cdot 1{,}8\ NH_4NO_3}_{\text{adsorbiert}}.$$

Wenn der Niederschlag sehr stark mit Wasser ausgewaschen wird, wie es für die Titration notwendig ist, so wird er ärmer an Ammoniumnitrat. Weil aber Ammoniumnitrat ein neutrales Salz ist, so hat dessen Verlust auf die Titrationsgleichung, so lange ohne Formalinzusatz titriert wird, keinen Einfluß; es kann aus der Gleichung weggelassen werden. Dagegen fallen bei der gravimetrischen Bestimmung die mit Wasser stark ausgewaschenen Niederschläge etwas zu leicht aus, und zwar auf 0,900 *g* um maximal 0,005 *g*.

3. Die Titrationsgleichung.

Auf Grund der oben angegebenen Zusammensetzung des Molybdänniederschlags ergibt sich die folgende theoretische Titrationsgleichung

$$[2\ (NH_4)_3PO_4 \cdot 24\ MoO_3]_4 \cdot NH_4OH \cdot 9\ MoO_3 + 201\ NaOH =$$
$$8\ (NH_4)_2HPO_4 + 4\ (NH_4)_2MoO_4 + NH_4 \cdot NaMoO_4 + 100\ Na_2MoO_4 + 97\ H_2O.$$

Auf 1 P_2O_5 würden demnach 201/4 = 50,25 Na verlangt. Die Titration verlangte aber auf 1 P_2O_5 50,4 Na. Dieser Mehrverbrauch an

Lauge ist durch den bei der Titration möglichen Ammoniakverlust bedingt, der je Mol P_2O_5 0,15 Mol NH_3 ausmacht. Die praktische Titrationsgleichung lautet:

$$[2\,(NH_4)_3PO_4 \,.\, 24\,MoO_3]_4 \,.\, NH_4OH \,.\, 9\,MoO_3 + 201{,}6\,NaOH = 8\,(NH_4)_2HPO_4 + 4\,(NH_4)_2MoO_4 + 100\,Na_2MoO_4 + (1{,}6\,Na\,0{,}4\,NH_4)MoO_4 + 97{,}6\,H_2O + 0{,}6\,NH_3\uparrow .$$

Diese Titrationsgleichung gilt sowohl für den mit Ammoniumnitrat als auch für den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag.

4. Versuche über den Einfluß des Auswaschens auf die Titration des Lorenzschen Niederschlags.

Daß der Lorenzsche Molybdänniederschlag außerordentlich festgefügt ist und beim Auswaschen nicht zerfällt, ersehen wir aus der folgenden Tabelle, die uns auch zeigt, daß bei der von uns angewendeten Filtrationseinrichtung der Niederschlag schon nach kurzem Auswaschen keine freie Säure mehr enthält.

Tabelle III.

Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen	P_2O_5-Gehalt der Lösung mit der Kontroll-Nr.		
	2447 (Standard)	83419	83425
4mal	18,05	16,55	16,40
6 „	18,00	16,55	16,35
8 „	18,00	—	—
10 „	18,00	16,50	16,35
15 „	18,00	16,50	16,35
über 20 „	17,80	—	—

Nach diesen Versuchen genügt es also, wenn nach dem Absaugen der Fällungsflüssigkeit (siehe nächster Abschnitt: Filtration und Titration) der Niederschlag 4—6mal mit Wasser gewaschen wird. Sollte aber zufällig intensiver ausgewaschen werden, so ist dieses Versehen ohne Einfluß auf den zu ermittelnden Phosphorsäuregehalt.

VI. Das Filtrieren und Titrieren des Niederschlags.

Es ist nicht notwendig, für die Dünger-Chemiker, die mit den Arbeiten der landwirtschaftlichen Versuchsanstalten vertraut sind, besonders hervorzuheben, daß vor allem für die Kontrolle der Phosphorsäuredünger Methoden erwünscht sind, die ein rasches Arbeiten bei großer Genauigkeit erlauben. Im Arbeitsprinzip von Lorenz sind, was bekannt ist und hier erneut gezeigt worden ist, die Grundlagen zu einer sehr genauen Methode der Phosphorsäurebestimmung gegeben. Leider ist die gravimetrische Bestimmung des Niederschlags relativ umständlich

und zeitraubend. Einfacher und unter großem Zeitgewinn kann die Bestimmung unter Wahrung der ursprünglichen Genauigkeit der Methode ausgeführt werden, wenn der Niederschlag in der im folgenden beschriebenen Art filtriert und hernach titriert wird.

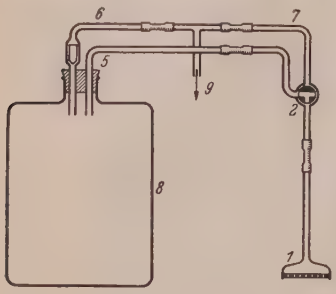


Abb. 3.

Oben wurde in dem Abschnitt IV „Titration des Niederschlags" schon angedeutet, daß das Filtrieren unter Zuhilfenahme von Rundfilter und Trichter sehr umständlich und zeitraubend ist. Scheffer schlägt vor, den Niederschlag in einem Glastiegel auszuwaschen und mitsamt dem Tiegel in überschüssige Lauge zu geben. Wenn auch das Filtrieren und Auswaschen der Niederschläge auf diese Art rasch gehen mag, so ist dadurch, daß der Tiegel mit in die Alkalilösung gegeben werden muß, das Auflösen und Titrieren für die Massenanalyse sehr erschwert. Im folgenden geben wir die von uns angewendete Filtrationseinrichtung bekannt. Im Prinzip bedienen wir uns der Vakuumfiltration mittels Tauchfilter.

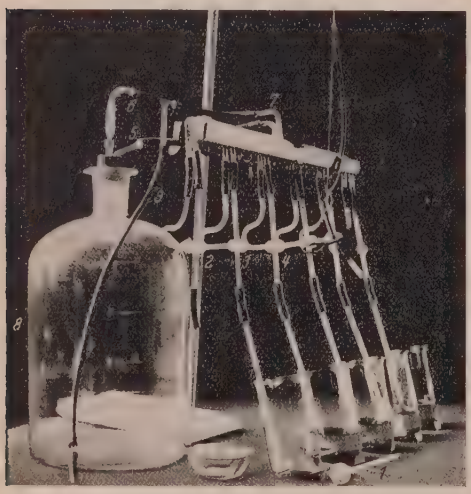


Abb. 4.

Die Apparatur (Abbildungen 3 und 4): (1) ist eine Filterröhre, die in einer glockenartigen Erweiterung von 2 *cm* innerem Durchmesser eine Schlitzsiebplatte trägt, auf die ein feuchtes Filterscheibchen von ebenfalls 2 *cm* Durchmesser (Nr. 602 Schleicher & Schüll) gelegt wird. Um das überschüssige Fällungsreagens zum Zweck der Aufarbeitung auffangen zu können, kann die Filterröhre mittels eines Dreiweghahnes (2, 3, 4 usw.) entweder mit einer Flasche (8) oder direkt mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden werden. Diese Wasserstrahlpumpe evakuiert zugleich die Flasche (8). Im Ableitungsrohr (6) der Flasche ist ein Rückschlagventil eingeschliffen, so daß wohl die Luft aus der Flasche strömen, nicht aber von außen Luft oder Flüssigkeit eindringen

kann. Das T-Stück zwischen (6) und (7) stellt über den Schlauch (9) die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe her.

In der Abb. 4 (S. 24) ist eine Serie von sechs Dreiweghähnen durch zwei sechsteilige Gabelstücke aus Glasrohr miteinander zu einer Batterie verbunden.

Die Filtration: Wenn nicht filtriert wird, dann sind alle Glashähne geschlossen und gestellt wie der Hahn 2 in Abb. 4. Die Filterscheiben werden mit Vorteil in einer Glasschale in Wasser aufbewahrt, von wo jede einzeln durch Aufwirbeln des Wassers leicht herausgenommen werden kann. Nachdem das Filterscheibchen auf die Siebplatte der Filterröhre gelegt ist, wird diese an das kurze Schlauchstück des Dreiweghahnes angesteckt. Es ist vorteilhaft, mit der Filtration erst zu beginnen, wenn alle Filterröhren mit Filterscheibchen belegt und angesteckt sind. Dabei werden die Glashähne einer nach dem andern wie bei (4) und den drei nicht bezeichneten Hähnen gestellt, so daß das Vakuum der Flasche mit der Filterröhre in Verbindung steht, während diese jeweils in ein Glas mit Niederschlag getaucht wird.

Nachdem die Fällungsflüssigkeit in die Flasche abgesaugt (abfiltriert) ist, beginnt das Auswaschen. Dieses gestaltet sich sehr einfach. Aus einer hochstehenden Vorratsflasche werden mittels Hebers mit Quetschhahnverschluß die Wände des Fällungsglases mit destilliertem Wasser abgespült, wobei darauf zu achten ist, daß der Niederschlag aufgewirbelt wird. Damit der frei herabhängende Heber beim Arbeiten nicht hindert, wird er zweckmäßig an einer Gummischnur aufgehängt. Der Dreiweghahn ist nunmehr so zu stellen, daß er direkte Verbindung mit der Filterröhre und der Wasserstrahlpumpe herstellt. Nach sechsmaligem Auswaschen[1]) wird der Hahn (2) geschlossen und die Filterröhre vom Schlauchstück getrennt. Hierauf läßt man aus dem Heber durch die Filterröhre Wasser in das Glas fließen, wodurch das Filterscheibchen mit dem Niederschlag in das Glas gespült wird, in dem die Titration erfolgt.

Die Titration: Man gibt aus einer automatischen Vollpipette mit Überlauf, die ein rasches und vor allem genaues Abmessen erlaubt, einen Überschuß Natronlauge (insgesamt 25 *ccm*) zum Niederschlag, der sich nach kurzem Umschwenken (während des Laugenzuflusses) löst. Nach Zusatz von einigen Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung wird der Überschuß der Lauge sofort zurücktitriert. Der Farbumschlag ist scharf. Zweckmäßigerweise werden die Lauge und die Säure gleich stark und so eingestellt, daß aus dem Verbrauch der Kubikzentimeter Lauge direkt die Prozente Phosphorsäure in der ursprünglichen

[1]) In vielen Versuchen wurde ermittelt, daß 4—15maliges Auswaschen die gleichen Titrationswerte gibt. Die Werte beginnen erst bei noch intensiverem Auswaschen abzunehmen.

Substanz abgelesen werden können. (Siehe unter Methode, die Reagenzien.) Um jede Rechnung auszuschalten, wird die Säurebürette abnehmend angeschrieben. Der Bürettenstand 0 trägt die Zahl 25, bei Bürettenstand 1,2 usw. *ccm* stehen die Zahlen 24, 23 usw., so daß man beim Abmessen von 25 *ccm* Lauge an der Säurebürette nach der Titration direkt die dem Niederschlag äquivalente Menge Lauge in Kubikzentimetern bzw. den Phosphorsäuregehalt ablesen kann.

VII. Die Methode.

N. v. Lorenz hat schon gezeigt, daß es bei Verwendung des Sulfat-Molybdän-Reagenses praktisch gleichgültig ist, ob die zu fällende Lösung mit Wasser oder mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration, der man noch Schwefelsäure zusetzt, versetzt wird, was wir durch Versuche bestätigen konnten. In der definitiven Vorschrift schreibt Lorenz dann Salpetersäure (D 1,20) vor. Beim Erwärmen entwickelt diese Säure Dämpfe, die zu starker Nebelbildung führen, wodurch das Arbeiten mit dieser Säure, besonders bei großen Serien, unangenehm wird. Wir versuchten aus diesem Grunde und mit gutem Erfolg verdünntere Säure anzuwenden (1 *l* konz. Salpetersäure, mit Wasser auf 10 *l* verdünnt). In der Folge zeigten ab und zu Thomasmehllösungen beim Erwärmen mit dieser Säure Ausscheidungen[1]); seit wir Säure 1:5 anwenden, bleiben diese Ausscheidungen, die übrigens die Resultate in keiner Weise beeinflußten, aus.

Nach Untersuchungen von Lorenz könnte die Fällung statt in der Siedehitze schon bei 70—80° vorgenommen werden. Wir haben längere Zeit unsere Fällungen in diesem Temperaturintervall ausgeführt. Seitdem wir mit verdünnter Säure arbeiten, fällt die lästige Säurenebelbildung weg, weshalb der leichteren Kontrolle wegen jetzt wieder bis zum Blasenwerfen erhitzt wird.

Versuche über die Rührzeit haben ergeben, daß das Rühren nicht absolut notwendig ist. Aus diesem Grunde weichen wir auch hier von der Vorschrift von Lorenz ab und empfehlen nach dem Absetzen des Niederschlags nur kurzes Umschwenken.

1. Die Reagenzien.

a) Das Sulfatmolybdänreagens (Vorschrift von N. v. Lorenz). Man übergießt in einem reichlich 10 *l* fassenden, nicht zu engen Glaszylinder oder in einer Flasche mit weiter Öffnung mit einer bei 10 *l* Fassungsraum angebrachten Marke 500 *g* Ammoniumsulfat mit 4500 *ccm* Salpetersäure $\left(\text{D } 1{,}40\ \frac{15^0}{15^0}\right)$ und rührt mit einem kräftigen Glasstab etwas

[1]) Diese Ausscheidungen treten bei gefärbten Lösungen auf, wahrscheinlich herrührend von Braunstein.

um. Vollständige Lösung des Salzes ist nicht nötig. Ferner übergießt man in einer Porzellanschale 1500 *g* zerkleinertes Ammoniummolybdat mit etwa 4 *l* siedend heißem Wasser, in dem es sich beim Umrühren bald auflöst. Man kühlt die Lösung auf Zimmertemperatur ab, gießt sie unter Umrühren in dünnem Strahl in die ammoniumsulfathaltige Salpetersäure, läßt die Lösung erkalten, füllt dann auf 10 *l* auf, mischt, filtriert und hebt das fertige Reagens in einer Flasche aus braunem Glas mit eingeschliffenem Glasstopfen an einem dunklen und kühlen Ort auf. Zur Abscheidung etwa in den Reagenzien vorhandener Phosphorsäure läßt man die Lösung vor der Benutzung etwa 2 Tage stehen.

b) Verdünnte Salpetersäure. 2 *l* technisch reine Salpetersäure werden mit destilliertem Wasser auf 10 *l* aufgefüllt.

c) Destilliertes Wasser als Waschwasser.

d) Die Titrierlösungen. Bei einer Einwage von 0,16475 *g* Substanz für die Analyse (8,238 *ccm* bei Gesamt- und wasserlöslicher Phosphorsäure und 16,476 *ccm* bei citronensäurelöslicher Phosphorsäure) sind die Lauge und die Säure auf 0,584 n einzustellen, damit der Verbrauch an Lauge in Kubikzentimeter direkt die Prozente Phosphorsäure der zu untersuchenden Substanz angibt. (Beim Einmessen von 5 bzw. 10 *ccm* wäre auf 0,3545 Normalität einzustellen.) Für die Berechnung der absoluten Phosphorsäuremenge gilt: 1 *ccm* 0,584 n-Lauge ist äquivalent 0,0016475 *g* P_2O_5.

2. Die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung.

Die Herstellung der Düngerlösungen erfolgt wie üblich:

α) für wasserlösliche Phosphorsäure . . . . . 20 *g*/*l* = 1:50

β) für Gesamtphosphorsäure . . . . . 10 *g*/$^1/_2$ *l* = 1:50

γ) für citronensäurelösliche Phosphorsäure . . 5 *g*/$^1/_2$ *l* = 1:100.

Von den oben angegebenen Düngerlösungen werden mit Spezialpipetten, die ein genaues Abmessen gestatten, von α) und β) 8,238 *ccm* bzw. von γ) 16,476 *ccm* entsprechend 0,16476 *g* Substanz[1]) in ein Becherglas (300—400 *ccm*) abgemessen und mit 40 *ccm* verdünnter Salpetersäure (Reagens b) versetzt. Nach Erwärmen des Lösungsgemisches, bis die ersten Kochblasen steigen, wird das Glas kurz (etwa 5—10mal) umgeschwenkt und hierauf aus einer 1 *l* fassenden Bürette mit 50 *ccm* Sulfatmolybdänreagens (Reagens a) versetzt. Nachdem die Hauptmenge des sich rasch bildenden Niederschlags abgesetzt ist, spätestens nach 5 Min., wird das Glas noch kurz umgeschwenkt und an einen staubfreien Ort

[1]) Bei dieser Einwage multipliziert man bei der gravimetrischen Bestimmung das Gewicht des gelben Niederschlags in Gramm einfach mit 20, um den Phosphorsäuregehalt der ursprünglichen Substanz in Prozenten zu erhalten.

gestellt. Nach 2 Stdn., am besten nach Stehenlassen über Nacht, wird filtriert und titriert, wie oben unter Filtration und Titration beschrieben wurde (siehe Seite 25).

Die titrierten Lösungen werden in eine Flasche gegossen und mit Salpetersäure angesäuert; nach einigen Stunden fällt das Ammoniumphosphormolybdat fast quantitativ aus und kann nach Abhebern der überstehenden Flüssigkeit der Aufarbeitung zugeführt werden.

VIII. Technische Ergänzungen.

Vom Gefühl geleitet, daß sich gelegentlich gute Methoden wegen mangelnder Einrichtung nicht einführen lassen, erlauben wir uns, im folgenden weitere Ergänzungen über die apparative Einrichtung zu der oben beschriebenen Titrationsmethode bekanntzugeben.

Abb. 5.

Die Pipetten eichen wir durch Auswägen mit Wasser bei Arbeitstemperatur, wobei auf den Arbeitsrhythmus Rücksicht genommen wird. Dadurch ist es möglich, die Abmessungen auf wenige Promille genau auszuführen.

Für die Zumessung der verdünnten Salpetersäure bedienen wir uns mit Vorteil einer 800 *ccm* fassenden Bürette von etwa 5,5 *cm* Durchmesser, die auf 40 *ccm* geeicht ist und die aus einem hoch stehenden Reservegefäß mittels Hebers gefüllt werden kann. Um zu vermeiden, daß Schlauchverbindungen direkt mit der Säure in Verbindung kommen, ist die folgende Heberkonstruktion zu empfehlen. Durch das Einführen der Heberröhren in weitere Röhren entsteht zwischen der Säure und der Gummidichtung (Abb. 5) ein Luftpolster.

Damit das Auffüllen der Bürette aus der hochstehenden Vorratsflasche nicht überwacht werden muß, ist die Austrittsöffnung für die Luft mit einem Ventil versehen, das leichter ist als die Säure und von dieser gehoben werden kann und ihr den Austritt verhindert. Es läßt sich diese Konstruktion im Laboratorium mit großem Vorteil überall dort anwenden, wo größere Zusätze auf nur $\pm 0{,}2$ *ccm* genau abgemessen werden müssen.

Das Sulfatmolybdänreagens scheidet bei Lichtzutritt immer Molybdänsäure aus; wird es dagegen in Steinguttöpfen im Dunkeln aufbewahrt, so ist es sozusagen unbeschränkt haltbar; es scheiden sich nur Spuren von Molybdänsäure aus.

Lästig ist diese Ausscheidung auch für die Handhabung des Reagenses besonders dadurch, daß die Glashähne bei Nichtgebrauch festklemmen. Für Serienanalysen ist es fast unerläßlich, besonders bei einem Reagens, das halbkonzentrierte Salpetersäure enthält, den Zusatz der

Reagenzien einfach ausführen zu können. Die in der Abb. 6 dargestellte Anordnung bewährt sich in unserem Laboratorium sehr gut. Die Vorratsflasche steht tiefer als das Meßgefäß. Um dieses zu füllen, wird mit einer Wasserstrahlpumpe die Luft herausgesaugt. Zu diesem Zweck sind alle drei Glashähne zu schließen. Wenn das Meßgefäß gefüllt ist, hebt die steigende Flüssigkeit das Ventil unterhalb (2). Wird hierauf der Hahn 2 geöffnet, so wird das Vakuum gelöst und die Flüssigkeit im Steigrohr fließt in die Vorratsflasche zurück. Die Bohrung im Hahn (2) muß mehr Luft einströmen lassen als die Wasserstrahlpumpe anzusaugen vermag, damit diese während der Arbeit nicht ausgeschaltet werden muß. Soll die Vorratsflasche gefüllt werden, so sind die Hähne 2 und 3 zu schließen und 1 zu öffnen, damit das Reagens aus einer Tragflasche durch das kurze Zuleitungsrohr in die Vorratsflasche gehebert werden kann.

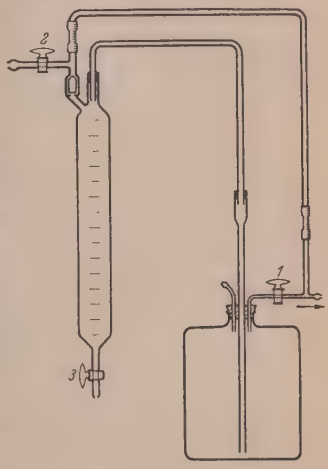


Abb. 6.

Meiner Assistentin, Frl. Anny Just, danke ich auch hier für ihr reges Interesse und die eifrige Mithilfe.

IX. Zusammenfassung.

Nach einer Besprechung der Grundlagen der Molybdänmethoden wird darauf hingewiesen, daß für die Erreichung eines Niederschlags von konstantem Verhältnis von Phosphorsäure zu Molybdänsäure die Gegenwart einer Mindestmenge Sulfat-Ionen erforderlich ist und mit einem starken Überschuß von Molybdänsäure gefällt werden muß. Diese Bedingungen werden bei der Methode von N. v. Lorenz erfüllt; der dabei entstehende Niederschlag hat nach dem vorgeschriebenen Trocknen die folgende Zusammensetzung:

$$[2\ (NH_4)_3PO_4 \cdot 24\ MoO_3]_4 \cdot NH_4 \cdot 9\ MoO_3 \cdot \underbrace{(42{,}4\ H_2O \cdot 1{,}8\ NH_4NO_3)}_{\text{adsorbiert.}}$$

Dieser Niederschlag verbraucht zum Auflösen auf 1 P_2O_5 50,25 NaOH. In der praktischen Titrationsgleichung beträgt der Laugenverbrauch 50,4, bedingt durch einen geringen Ammoniakverlust während der Titration. Um den Phosphorsäureniederschlag auszuwaschen, wird die Methode der umgekehrten Filtration mittels Tauchfilters als sehr zweckmäßig empfohlen. Nach der Beschreibung der Methode werden als Ergänzung noch einige Vorschläge zur technischen Einrichtung der Methode unter besonderer Berücksichtigung des „Glasventils leichter als Wasser" gemacht.

Die Auswertung der argentometrisch-potentiometrischen Titrierkurven von Bromid-Chlorid-Gemischen.

Von

H. Flood und E. Sletten.

Institutt for uorganisk kjemi, Norges Tekniske Höiskole, Trondheim.

[Eingegangen am 8. September 1938.]

I. Einleitung.

Bekanntlich tritt bei den Kurven der potentiometrischen Titrierung von Bromid-Chlorid-Gemischen mit Silbernitrat eine Verschiebung zwischen dem Wendepunkt und dem Bromidäquivalenzpunkt ein, die um so größer wird, je reicher das Gemisch an Chlorid ist.

In einer früheren Mitteilung [1]) ist gezeigt worden, daß die Verschiebung in Anwesenheit von kolloidausflockenden Elektrolytmengen als die Wirkung einer „inhomogenen Mischkrystallbildung" erklärt werden kann, die dadurch charakterisiert ist, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Niederschlag verhältnismäßig langsam erfolgt, so daß infolgedessen die Zusammensetzung jeder einzelnen Fraktion der Fällung eine verschiedene wird. Unter dieser Annahme ist die folgende Beziehung zwischen der prozentischen Verschiebung des Wendepunktes dem Äquivalenzpunkt gegenüber, die als F bezeichnet werden soll, und dem Bromid-Chlorid-Verhältnis der zu titrierenden Lösung, dem die Bezeichnung a/b gegeben wird, abzuleiten:

$$F = 100\,\frac{b}{a}\left(1 - \left(L\,\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{L}} - \frac{1}{L}\right),$$

wobei L angenähert das Verhältnis zwischen den Löslichkeitsprodukten der beiden Silberhalogenide (~ 400) wiedergibt. Tab. I (S. 31) gibt die durch die Formel berechneten Korrekturen für Bromid und Chlorid in Abhängigkeit vom Bromid-Molbruch an.

Der praktische Wert dieser Korrektur wird aber dadurch verringert, daß eine direkte Festlegung des Wendepunktes der Titrierkurve mit Hilfe der Größe der Potentialverschiebung je Kubikzentimeter Silbernitratlösung unter Umständen mit Unsicherheit verbunden sein kann. Die Kurve ist nämlich in dem Bromid-Äquivalenzgebiet unsymmetrisch, und dazu bei den chloridreicheren Gemischen recht flach in ihrem Verlauf. Im folgenden wird versucht, diese Unsicherheit dadurch zu umgehen, daß man zuerst das Wendepotential ermittelt, indem wie vorher angenommen wird, daß die Titrierkurve in dem Wendegebiet mit der berechneten Kurve übereinstimmt. Dieses Verfahren der Auswertung bietet auch den Vorteil, daß die Anzahl der notwendigen Titrierablesungen verringert werden kann,

[1]) H. Flood und B. Bruun, Ztschrft. f. anorg. Chem. **229**, 85 (1936).

wodurch viel Zeit bei der praktischen Ausführung der Titration erspart wird.

Tabelle I.

Molfraktion von Bromid in der zu titrierenden Lösung	Korrekturen für	
	Bromid	Chlorid
0,05	0,913	1,005
0,1	0,940	1,007
0,2	0,965	1,009
0,3	0,977	1,010
0,4	0,983	1,011
0,5	0,988	1,012
0,6	0,991	1,013
0,7	0,994	1,014
0,8	0,996	1,016
0,9	0,998	1,018
0,95	0,999	1,020

Es wird nun zuerst das Wendepunktspotential der Kurve unter Voraussetzung ideal „inhomogener Mischkrystallbildung" berechnet und eine einfache graphische Methode seiner Ermittlung aus einer gegebenen Kurve mitgeteilt. Diese Methode wird dann an Hand von beobachteten Titrierkurven hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und Fehlergrenzen geprüft.

II. Das Wendepotential der Titrierkurve bei „ideal inhomogener" Mischkrystallbildung.

In Abb. 7 ist die Potentialänderung einer Silberelektrode während der Titration einer Bromid-Chlorid-Mischung mit Silbernitrat eingezeichnet; die gestrichelten Kurven entsprechen dabei dem Kurvenverlauf bei ungemischten Halogeniden. In genügender Entfernung vor dem Äquivalenzpunkt fällt die Kurve des Gemisches mit der des reinen Bromids zusammen; sie kann in folgender Weise ausgedrückt werden:

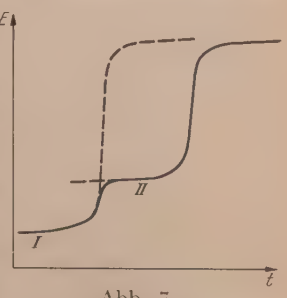


Abb. 7.

$\log a_{Ag^+}^{I} = \log L_1 - \log n_1 - \log f_1' + \log V_1$,

wobei a_{Ag^+} die Silber-Ion-Aktivität, L_1 das Löslichkeitsprodukt des Silberbromids, n_1 die noch untitrierte Menge von Bromid in Mol, f_1' der Aktivitätskoeffizient des Bromid-Ions und V_1 das Volumen der Lösung ist. In der gleichen Weise fällt die Kurve der Mischung kurz hinter dem Äquivalenzpunkt mit der des reinen Chlorids zusammen; sie wird bestimmt durch die Gleichung

$$\log a_{Ag^+}^{II} = \log L_2 - \log n_2 - \log f_2' + \log V_2,$$

wobei der Index 2 die entsprechenden Größen für das Chlorid bezeichnet. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten, für die $n_1 = n_2$ ist, kann dann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{a^{II}_{Ag^\cdot}}{a^{I}_{Ag^\cdot}} = 0{,}058 \log \frac{L_2}{L_1} \; (\sim 0{,}145 \text{ v}).$$

Diese Gleichung gilt für Zimmertemperatur, wenn $f_1' = f_2'$ und $V_1 = V_2$ ist (Ionenstärke und Volumen also während der Titration konstant sind).

In dem Äquivalenzgebiet kann dagegen die Silber-Ion-Konzentration unter Voraussetzung inhomogener Mischkrystallbildung durch eine der beiden nachfolgenden Gleichungen wiedergegeben werden[1]):

(1a) $$\log a_{Ag^\cdot} = \log L_1 + \log f_1 + \log \frac{d\,n_1}{d\,c} - \log n_1 - \log f_1' + \log V_1$$

(1b) $$\log a_{Ag^\cdot} = \log L_2 + \log f_2 + \log \frac{d\,n_2}{d\,c} - \log n_2 - \log f_2' + \log V_2,$$

wobei $c = n_1 + n_2$ ist (d. h. dem insgesamt vorhandenen, noch untitrierten Halogen entspricht) und f_1 und f_2 die Aktivitätskoeffizienten des Silberbromids und Silberchlorids in fester Lösung bedeuten. Nach Elimination von $\log a_{Ag^\cdot}$, Integration und Einführung der Grenzbedingung $c = a + b$, wenn $n = b$ ist, ergibt sich

$$c = \frac{{n_2}^L}{b^L}\, a + n_2$$

und

$$\frac{d\,c}{d\,n_2} = L \frac{a}{b^L}\, {n_2}^{L-1} + 1,$$

wo a Mol Bromid, b Mol Chlorid in der ursprünglichen Lösung bedeuten und wo anstatt $\frac{L_2 . f_2}{L_1 . f_1}$ die Bezeichnung L eingesetzt worden ist.

Im Wendepunkt ist[2])

$${n_2}^{L-1} = \frac{b^L}{a\,L}, \quad {n_2}^{(W)} = \frac{b^{\frac{L}{L-1}}}{a^{\frac{1}{L-1}} \cdot L^{\frac{1}{L-1}}}.$$

Hieraus ergibt sich der einfache Zusammenhang

$$\left(\frac{d\,c}{d\,n_2}\right)^{(W)} = 2, \quad \left(\frac{d\,n_2}{d\,c}\right)^{(W)} = N^{(W)}_{AgCl} = 0{,}5 \left(= N^{(W)}_{AgBr}\right)$$

Der im Wendepunkt erzeugte Anteil des Niederschlags enthält also die beiden Komponenten genau im Verhältnis 1:1,

[1]) H. Flood, Ztschrft. f. anorg. Chem. 229, 76 (1936). — [2]) H. Flood, a. a. O.

unabhängig von der ursprünglichen Zusammensetzung der Lösung.

Zwischen f_2 und N_{AgBr} besteht nach den Messungen von F. W. Küster[1]), wie vorher gezeigt wurde[2]), die einfache Gesetzmäßigkeit

$$\log f_2 = \beta N_{AgBr}^2 = 0{,}19 \cdot N_{AgBr}^2.$$

Im Wendepunkt wird also

$$\log f_2^{(W)} = 0{,}019 \cdot 0{,}25 = 0{,}05.$$

Hieraus ergibt sich beim Einsetzen in (1 b):

$$\log a_{Ag^+}^{(W)} = \log L_2 = \log f_2^{(W)} + \log \left(\frac{d\, n_2}{d\, c}\right)^{(W)} = \log n_2^{(W)} = \log f_2'^{(W)} + \log V$$

$$= \log L + 0.05 - 0.30 - \frac{L}{L-1} \log b + \frac{1}{L-1} \log a - \frac{1}{L-1} \log L - \log f_2'^{(W)} + \log V.$$

Der Potentialunterschied zwischen einem willkürlichen Punkt der reinen Chloridkurve und dem Wendepunkt wird dann (in Volt)

$$\Delta \varepsilon = 0{,}058 \left(\log a_{Ag^+}^{II} - \log a_{Ag^+}^{(W)}\right)$$

$$= 0{,}058 \left(0{,}25 - \frac{1}{L-1} \log L + \frac{L}{L-1} \log \frac{b}{n_{II}} - \frac{1}{L-1} \log \frac{a}{n_{II}}\right),$$

wenn V konstant und $f_2'^{(W)} = f_2'$ angenommen wird. Da weiter L eine verhältnismäßig große Zahl ist (~ 400), kann man, wenn a und b nicht um mehrere Zehnerpotenzen verschieden sind, den Ausdruck vereinfacht wie folgt schreiben:

$$\Delta \varepsilon = 0{,}015 + 0{,}058 \log \frac{b}{n_{II}}.$$

Die Formel besagt, daß das Wendepotential 15 mVolt unedler als das Potential der Chloridkurve sein soll, wenn diese bis an das Äquivalenzvolumen ($t_{Äq}$, Abb. 8) verlängert wird. In diesem Punkt ist nämlich $n_{II} = b$ und folglich $\Delta\varepsilon$ einfach gleich 0,015 Volt. Bei bromidreichen Gemischen ist aber der Abstand zwischen Wende- und Äquivalenzpunkt gering; andererseits ist bei den chloridreichen Gemischen die Chloridkurve sehr flach. Man kann deshalb den oben abgeleiteten Ausdruck mit guter Annäherung so auslegen, daß der Wendepunkt der Punkt der Titrierkurve sein soll, der sich 15 mVolt unterhalb der verlängerten Chloridkurve befindet. Dieses Verhalten wird in der Abb. 8 veranschaulicht.

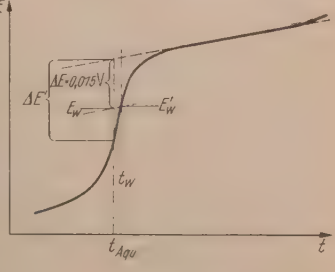


Abb. 8.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. 19, 81 (1899). — [2]) H. Flood und B. Bruun, a. a. O.

Der Unterschied zwischen $\Delta\varepsilon_W'$ und $\Delta\varepsilon_W$ ist gering und macht bei der Festlegung von t_W sehr wenig aus.

Im folgenden wird die Anwendbarkeit dieses Auswertungsverfahrens experimentell geprüft.

III. Analytisches. Zeitabhängigkeit der Potentialkurve.

Soll der berechnete Kurvenverlauf mit dem beobachteten verglichen werden, so muß man beachten, daß es sich hier insofern nicht um richtige Gleichgewichtspotentiale handelt, als ein vollständiges Gleichgewicht zwischen Lösung und Niederschlag nicht vorhanden ist. Wäre dies der Fall, so müßte nämlich die Kurve im Äquivalenzgebiet viel flacher verlaufen[1]). Es ist deshalb von Interesse, zu wissen, wie die beobachteten Potentiale von der Wartezeit zwischen den Reagenszusätzen abhängen. In Abb. 9 ist die Zeitabhängigkeit der Potentiale im Lauf der ersten 10 Min. nach dem Reagenszusatz bei der Titration eines Gemisches, das Br : Cl — 1 : 1 enthält, eingezeichnet; dabei war das Äquivalenzvolumen 24,90 *ccm*. Unabhängig von dem Mischungsverhältnis der Halogene in der zu titrierenden Lösung ergibt sich folgendes Resultat: Vor dem Bromid-Äquivalenzpunkt wird das Potential mit der Zeit positiver, im Gegensatz dazu nachher aber negativer. Die Potentialkurve wird also mit der Zeit abgeflacht, wie das nach dem oben Gesagten zu erwarten ist. Die zeitliche Änderung der Kurve ist also nicht belanglos. Um eine Unsicherheit durch verschiedene Einstellungszeit zu vermeiden, sollte man vielleicht am besten die Beobachtung des Potentials auf t — 1 Min. (oder t = 0) festlegen. Dieses Verhalten macht es auch deutlich, daß die Titrationskurven der Halogengemische für Präzisionsbestimmungen weniger gut geeignet sind; man muß sich vielmehr damit begnügen, durch eine geeignete Korrektur der Bestimmung die Genauigkeit der üblichen maßanalytischen Verfahren (Fehlergrenze 0,5%) zu erreichen.

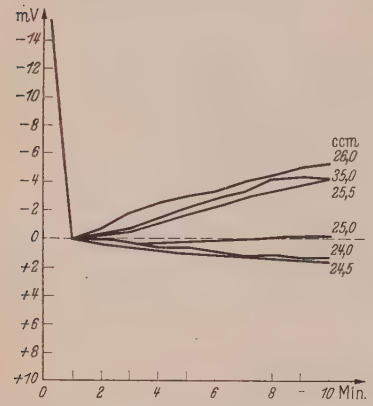


Abb. 9.

Zur Prüfung des im vorigen Abschnitt abgeleiteten Auswertungsverfahrens wurden zwei Serien von Titrationen ausgeführt. Bei der ersten wurden 50 *ccm* 0,01 n-Kaliumbromidlösung, bei der anderen 50 *ccm* 0,05 n-Kaliumbromidlösung (∼ 24,90 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung) mit wech-

[1]) H. Flood und B. Bruun, a. a. O.

selnden Mengen Kaliumchlorid gemischt. Jede Lösung enthielt außerdem 0,1 Mol Bariumnitrat und wurde auf 400 *ccm* verdünnt. Als Hilfselektrode bewährte sich am besten eine Silberchlorid-Elektrode (hergestellt durch anodische Polarisation von einem Silberblech in Kaliumchloridlösung), die von der Titrierlösung durch einen kaliumnitrathaltigen Agar-Agar-Stopfen getrennt war. Die Tabelle II enthält Ergebnisse aus der konzentrierteren Serie (die verdünntere zeigte fast übereinstimmende Resultate und wird deshalb fortgelassen). In der Spalte 1 stehen die Molbrüche von Bromid der zu titrierenden Lösungen. In der Spalte 2 findet man das Wendevolumen (t_W), als maximale Potentialänderung je Kubikzentimeter Silbernitratlösung ermittelt, weiter das hieraus mittels der Korrektionsfaktoren der Tabelle 1 (siehe S. 31) berechnete Äquivalenzvolumen ($t_{\ddot{A}q}$) und schließlich die dabei entstandenen Fehler in Prozent (F). Spalte 3 enthält dieselben Größen mit dem Unterschied, daß hier als Wendevolumen der Punkt der Kurve gewählt worden ist, der in 15 mVolt Abstand von der verlängerten Chloridkurve liegt.

Tabelle II.

I	II			III			IV		
N_{Br}	t_W	$t_{\ddot{A}q}$	F %	t_W	$t_{\ddot{A}q}$	F %	t_K	$t_{\ddot{A}q}$	F %
1,0	24,90	**24,90**	—	24,80	**24,90**	—	—	**24,90**	—
0,9	24,85	24,80	— 0,4	24,97	24,92	+ 0,1	25,10	24,97	+ 0,3
0,7	24,95	24,80	— 0,4	25,16	25,01	+ 0,4	25,43	25,00	+ 0,4
0,5	25,10	24,80	— 0,4	25,30	25,00	+ 0,4	25,68	25,01	+ 0,4
0,3	25,40	24,82	— 0,3	25,55	24,96	+ 0,2	—	—	—
0,2	25,50	24,61	— 1,2	25,60	24,70	— 0,8	—	—	—
0,1	—	—	—	26,00	24,44	— 1,8	—	—	—

Das letzte Verfahren ist zweifellos vorteilhafter, und zwar nicht nur wegen der besseren Übereinstimmung des korrigierten Wertes, sondern auch deshalb, weil die Unsicherheitsgrenzen der Festlegung des Wendepunktes bedeutend enger sind und infolgedessen auch die Zahl der notwendigen Potentialbeobachtungen verringert werden kann. Bei den angeführten Titrationen genügen schon Zusätze von 0,5 *ccm* Silbernitratlösung für die bromidreicheren, 1,0 *ccm* für die chloridreicheren Gemische, um die angegebene Genauigkeit zu erreichen. Wie aus Tabelle II hervorgeht, ist die Titration, obwohl mit steigender Unsicherheit behaftet, mit der angegebenen Korrektur herunter bis $N_{Br} = 0{,}1$ brauchbar.

Ein Vergleich der berechneten Titrationskurven mit den beobachteten zeigt große Ähnlichkeit zwischen den beiden hinsichtlich Steilheit in dem Äquivalenzgebiet; es scheint, als ob sie sich nur darin unterscheiden, daß die berechneten Kurven einen etwas stärkeren Knick haben. Dieser

Unterschied ist aber für die Anwendbarkeit unseres Auswertungsverfahrens von geringer Bedeutung.

Neuerdings ist von H. Schütza[1]) vorgeschlagen worden, den extrapolierten Knickpunkt der beiden Kurvenäste als Titrationsendpunkt bei bromidreichen Gemischen ($N_{Br} = 1$ bis 0,5) zu benutzen und diesen mit einer empirischen Korrektur zu versehen.

In der 4. Spalte von Tab. II (S. 35) findet man die Ergebnisse dieses Auswertungsverfahrens unter Anwendung auf unsere Titrationskurven (t_K ist das Knickpunktvolumen). Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ergibt dieses Korrekturverfahren ungefähr dieselben Fehlergrenzen wie das hier vorgeschlagene; diese sind aber größer als die, die von dem Verfasser selbst angegeben worden sind. Sie scheinen somit durch die Arbeitsbedingungen beeinflußt zu werden.

Noch praktischer sollte man aber die Titrationskurve so auswerten, daß man die Potentialdifferenz zwischen dem Äquivalenzpunkt der Titrierkurve und der extrapolierten Chloridkurve einer empirischen Tabelle entnimmt ($\Delta\varepsilon'$, Abb. 8, S. 33). Unter Benutzung unseres experimentellen Materials wollen wir für diesen Zweck die folgende Tabelle aufstellen.

Tabelle III.

N_{Br}	$\Delta\varepsilon'$ mVolt	N_{Br}	$\Delta\varepsilon'$ mVolt
0,1	20	0,6	35
0,2	25	0,7	34
0,3	30	0,8	31
0,4	34	0,9	26
0,5	35	—	—

Die Genauigkeitsgrenzen dieser Korrektur dürften ungefähr die gleichen sein wie bei der Wendepunktkorrektur. Der zeitliche Abstand der zu vergleichenden Potentiale wird aber größer, was natürlich keinen Vorteil darstellt.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der Bromidwendepunkt einer argentometrischen Titrierkurve eines Bromid-Chlorid-Gemisches unter der Voraussetzung „ideal inhomogener Mischkrystallbildung" unabhängig von dem Mischungsverhältnis in 15 mVolt Abstand von der verlängerten Chloridkurve liegen soll. Hieraus ergibt sich ein praktisch brauchbares Auswertungsverfahren der Titrierkurven, dessen Anwendbarkeit geprüft wird.

[1]) Angew. Chem. **51**, 55 (1938).

Es wird auch eine empirische Tabelle aufgestellt, aus der die Potentialabstände zwischen dem Äquivalenzpunkt und der verlängerten Chloridkurve bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der zu titrierenden Lösungen entnommen werden können.

Norges Tekniske Høiskole Fond danken wir bestens für die Unterstützung der Untersuchungen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann. R. Fresenius.

Potentiometrie. *Elektroden.* Bimetallische Elektroden bringen in der Einfachheit ihrer Herstellung und Handhabung zweifellos gewisse Vorteile mit sich, die besonders für die technisch-analytische Praxis ins Gewicht fallen. Allerdings sollten darüber auch manche Unsicherheiten nicht übersehen werden, die mit ihrer Anwendung verbunden sind, und die zum mindesten in der Wahl der jeweils geeigneten Elektrodenkombination eine gewisse Erfahrung geboten erscheinen lassen. Im folgenden sei über einige Arbeiten aus den letzten Jahren berichtet.

J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu hatten in einer Reihe früherer Arbeiten[1]) festgestellt, daß sich vor allem das Elektrodenpaar Platin-Nickel sowohl zur Oxydimetrie als auch zu Fällungstitrationen ausgezeichnet eignet. Eine weitere Untersuchung der gleichen Verfasser[2]) läßt erkennen, daß das Platin-Nickelsystem auch bei Neutralisationsvorgängen zu guten Ergebnissen führt, die z. B. denen bei Verwendung einer Antimonelektrode an Zuverlässigkeit durchaus gleichkommen. Die günstigsten Potentialsprünge ergeben sich, wie zu erwarten, bei der Titration starker Säuren mit starken Basen. Aber auch für die Titrationen starker Säuren mit schwachen Basen und umgekehrt, bei denen die mehr oder minder deutliche Ausprägung eines Sprunges von der Art der jeweiligen Reaktion abhängt, erweist sich das Platin-Nickelsystem als geeignet.

Über günstige Erfahrungen bei der Anwendung bestimmter Bimetallelektroden berichten auch J. A. Boltunow und M. A. Worssina[3]). Die Verfasser untersuchen 17 Elektrodenpaare auf ihre Eignung zur Titration von Säuren und Basen, von denen wiederum die

---

[1]) Diese Ztschrft. **85**, 120 (1931); ferner vgl. diese Ztschrft. **103**, 199 (1935); **107**, 429 (1936). – [2]) Bulet. Chim. pura apl. Soc. Române **18**, 53 (1936); durch Chem Zentrbl. **108**, I, 4131 (1937). – [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **5**, 519 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2148 (1936). In diesem Zusammenhang sei auch auf ähnliche Untersuchungen von M. L. Holt und L. Kahlenberg, Trans. Americ. Electrochem. Soc. **57**, 361 (1930) hingewiesen.

Kombination Platin-Nickel, ebenso die Paare Palladium-Nickel, Platin-Antimon, Platin-Kobalt, Platin-Palladium sowohl zur Titration starker Säuren und Basen (Schwefelsäure, Natronlauge) als auch für schwache Säuren (Essigsäure), selbst in großer Verdünnung, brauchbar sein sollen.

In einem zum Titrieren bestimmten Röhren-Potentiometergerät[1]) bedient sich L. H. Baldinger[2]) zur kontinuierlichen Ablesung ebenfalls verschiedener Bimetallelektroden, mit denen eine Vereinfachung in der Handhabung des Geräts bezweckt wird. Zum Titrieren von Säuren und Basen, sowie von Jod mit Thiosulfat wird hier die Kombination Platin-Graphit[3]) empfohlen, zur Titration von Mohrschem Salz mit Bichromat werden aus Platin und Wolfram[4]) oder aus Platin und Karborund[5]) bestehende Elektrodenpaare verwendet. Die Apparatur dient vorwiegend Lehr- und Demonstrationszwecken und dürfte demgemäß kaum auf höchste Genauigkeit abgestellt sein. Für den vorliegenden Meßzweck bewähren sich Gerät und Elektroden; ausführlichere Belegzahlen fehlen.

Von einer Einteilung der Bimetall-Bezugselektroden auf der Grundlage ihrer Wirkungsweise ausgehend, entwickelt L. Wolf[6]) ein neuartiges Prinzip der Kombination von Elektrodenpaaren, das auf der Verwendung passivierbarer Metalle als Bezugselektroden beruht. Als Bezugselektroden kommen einerseits die bekannten unangreifbaren Metalle in Frage, bei denen die Ausbildung eines Nernstschen Potentials in fremdioniger Lösung von vornherein unterdrückt ist, die also an sich eine ausreichende Potentialträgheit besitzen. Dieser Gruppe unangreifbarer Materialien stehen zwei weitere Möglichkeiten gegenüber, die beide durch das Prinzip einer willkürlichen Potentialfixierung gekennzeichnet sind: 1. die Wahl eines angreifbaren Metalls, dessen Nernstpotential durch Zugabe arteigner Ionen festgelegt wird, 2. die Wahl passivierbarer Metalle, die mit genügender Leichtigkeit noch während der Titration durch Einwirkung des Elektrolyten in einen konstanten edlen Zustand übergeführt werden können. Ein Beispiel für die erste Möglichkeit stellt die Verwendung von Kupfer in der für argentometrische Titrationen ausgezeichnet geeigneten Kombination Silber-Kupfer dar, wenn die zu titrierende Halogenidlösung einen Zusatz von Kupfer-Ion erhält, durch den das Kupferpotential für die Dauer der Titration stabilisiert wird. Unter den passivierbaren Elektrodenmetallen sind neben anderen Chrom, Eisen und Nickel[7]) zu nennen. Zu ihrer Verwendung als Bezugselektroden bedarf es im Prinzip nur der Gegenwart eines geeigneten

[1]) Schaltung in Anlehnung an K. H. Goode, vgl. diese Ztschrft. **67**, 413 (1925/26); **80**, 210 (1930). Einzelheiten in der Originalarbeit. — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **24**, 6 (1935). — [3]) J. C. Brünnich, Ind. Eng. Chem. **17**, 631 (1925); vgl. diese Ztschrft. **85**, 125 (1931). — [4]) N. H. Furman und E. B. Wilson jun., Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 277 (1928); vgl. diese Ztschrft. **104**, 211 (1936). - [5]) B. Kamienski, Ztschrft. f. physik. Chem. A, **138**, 345 (1928); **145**, 48 (1929); vgl. diese Ztschrft. **85**, 127 (1931). — [6]) Journ. f. prakt. Chem. **147**, 133 (1936); siehe auch diese Ztschrft. **107**, 338 (1936). — [7]) Es sei an das bewährte System Platin-Nickel erinnert; vgl. die vorhergehenden Berichte.

Passivators, den man der Lösung zuzusetzen hat, falls nicht der Elektrolyt selbst schon genügende passivierende Eigenschaften besitzt. In dieser Richtung untersucht der Verfasser in der Hauptsache das Verhalten von Chromelektroden, für deren praktische Anwendung eingehende Hinweise gegeben werden. Das Chrompotential variiert nach den üblichen Angaben im Bereich von $-0{,}56$ bis $+1{,}2$ Volt. Dieser Spannungsbereich entspricht dem Übergang aktiv → passiv, in dem ein bei längerer Aufbewahrung des Chroms an der Luft sich einstellender sogenannter „luftpassiver" Zustand mit etwa $+0{,}3$ Volt eine Zwischenstellung einnimmt. Als Passivierungsmittel für Chrom dienen Sauerstoff und Oxydantien, viele sauerstoffhaltige Säuren und Salze. Wasserstoff, Halogenwasserstoffsäuren und Halogenide wirken umgekehrt aktivierend. Vorzügliche Passivatoren sind besonders die Salpetersäure und die Nitrate, die als Elektrolytzusatz sogar die stark aktivierende Wirkung der Salzsäure fast augenblicklich aufheben und trotz deren Gegenwart die Elektrode dem passiven Grenzzustand zuführen. Jede solche Passivierung erfordert eine gewisse Zeitdauer. Bei einer etwa luftpassiven Chromelektrode, deren Passivierung erst während der Titration erfolgt, wird sich also die aus dem Passivierungseffekt herrührende Potentialänderung der eigentlichen Potentialkurve, wie sie mit konstanter Bezugselektrode erhalten werden würde, überlagern. Diese Superposition zweier Potentialgänge wird den schnell abtitrierten Potentialsprung der Indikatorelektrode jedoch nicht beeinträchtigen, wenn nicht überhaupt die Chromelektrode in diesem Zeitpunkt schon ihr konstantes Grenzpotential angenommen hat. Dagegen kann der Kurvenverlauf vor und nach dem Sprung mehr oder minder große Veränderungen erfahren, deren Betrag von der Geschwindigkeit der Titration und der Wirksamkeit des verwendeten Passivierungsmittels abhängt. Eine „Vorpassivierung" der Elektrode lehnt der Verfasser trotzdem ab, da analytisch kein zwingender Grund hierfür vorliegt; es genügt vielmehr in allen Fällen, gewöhnlich aufbewahrte luftpassive Chromelektroden zu verwenden. Die vorstehenden Ausführungen sollen durch die Abb. 10 und 11 (S. 40) weiter veranschaulicht werden. Herstellung und Gebrauch der Chromelektroden: Als solche dienen verchromte Kupferdrähte. Man entfernt von einem etwa 15—20 *cm* langen, 0,2 bis 0,5 *mm* dicken lackisolierten Kupferdraht auf Zentimeterlänge die Isolation, behandelt das freie Ende mit Schmirgel, anschließend mit Wiener Kalk und reinigt mit Alkohol und Äther. Die Verchromung erfolgt in einem Bad, das durch Lösen von 25 *g* reinstem, sulfatfreiem Chromsäureanhydrid in 40 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure und Auffüllen auf 90–100 *ccm* herzustellen ist. Als Stromquelle dienen zwei Akkumulatoren (4 Volt). Die Elektrode wird unter Strom in den Elektrolyten getaucht. Zweckmäßig ist die Verwendung eines Platintiegels als Anode, wobei alsdann das eingetauchte, zu verchromende Drahtende von Tiegelboden und Flüssigkeitsoberfläche etwa gleichweit entfernt sein soll. Die Stromstärke ist durch einen kleinen Widerstand so einzustellen, daß beim Einführen der Kathode eine „feine, schwach sprühende, nebelnde Wasserstoffentwicklung erfolgt, keinesfalls eine solche in gröberen Bläschen, als von

den Mikrobläschen im Azotometer her bekannt ist". Man verchromt bei einer Temperatur zwischen 40 und 50° 10 Min. lang, wobei dichte, glänzende Überzüge erhalten werden. Die Elektrode wird gut mit Wasser gespült und für 10 Min. in eine 10%ige Natriumnitratlösung gebracht. Sie ist alsdann gebrauchsfertig und dient in der Kombination mit einer Silberelektrode zu argentometrischen, mit einer Platinelektrode zu Redox- bzw. bei Verwendung von Chinhydron zu acidimetrischen Titrationen[1]). In gleicher Weise kann das Paar Quecksilber[2]) -Chrom zu mercurometrischen Bestimmungen verwendet werden. Zum Passivieren genügen Zusätze von 1 *g* Nitrat bzw. 1 *ccm* 2 n-Salpetersäure je 100 *ccm* Elektrolyt vollauf, wobei der Salpetersäure wegen ihrer kräftigeren Wirkung tunlichst der Vorzug gegeben werden soll. Auch bei Redoxtitrationen kann in

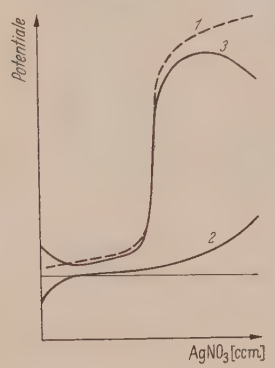


Abb. 10.
Elektrodenpaar Silber-Chrom.
1 = Potentialgang der Indikatorelektrode.
2 = Passivierung der Bezugselektrode im Laufe der Titration.
3 = Resultierende Potential-Titrationskurve aus 1 und 2.

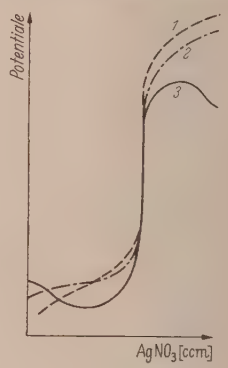


Abb. 11.
Titrationskurven
1 = mit 0,1 n-Kalomelelektrode.
2 = mit Elektrodenpaar Silber-Kupfer.
3 = mit Elektrodenpaar Silber-Chrom.

vielen Fällen Nitrat oder Salpetersäure zum Passivieren Verwendung finden, oder aber man arbeitet in verdünnt schwefelsaurer Lösung und kommt dann ohne jeden besonderen Zusatz aus, da in diesem Medium das Chrompotential ohnehin praktisch konstant bleibt. Bei Reduktionstitrationen wirkt das vorliegende oxydierende Milieu in der Regel selbst schon kräftig passivierend, so daß sich auch hier ein besonderer Zusatz erübrigt. Das gleiche gilt für die meisten acidimetrischen Bestimmungen, bei denen das Chinhydron als Passivator wirkt. Nur beim Titrieren stark aktivierender Säuren (Salzsäure u. dgl.) passiviert man mit einer kleinen bekannten Menge Salpetersäure, die dann mit zurücktitriert wird. — Die

[1]) Die einfachste Verbindung beider Einzelelektroden zu einem bimetallischen Paar erzielt man durch lockeres Verdrillen entsprechender Drähte, deren Enden im Abstand von etwa 1 *cm* parallel auseinandergebogen werden; die Befestigung kann selbstverständlich auch beliebig anders erfolgen. — [2]) Verquecksilberter Platindraht.

Chromelektrode kann in allen hier erwähnten Elektrodenpaaren auch durch eine V 2 A-Elektrode ersetzt werden.

Untersuchungen von M. L. Nichols und S. R. Cooper[1]) über die Brauchbarkeit von Germanium-Germaniumdioxyd-Elektroden lassen erkennen, daß Germanium sich trotz eines gewissen Ansprechens als Elektrodenmaterial für p_H-Messungen nicht eignet, da die Potentialwerte nicht reproduzierbar und zudem zeitlich veränderlich sind. Es gelang den Verfassern weder durch Behandeln der Elektrodenoberfläche mit Salpetersäure oder Perhydrol noch durch Aufbringen einer weiteren Germaniumschicht, noch durch mechanisches Rühren der Flüssigkeit oder Hindurchleiten verschiedener Gase (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Luft), die Mängel der schlechten Reproduzierbarkeit und Inkonstanz der Potentiale zu beheben (Belegzahlen hierüber finden sich in der Originalarbeit). Dagegen scheint die Germaniumelektrode zum Titrieren, wo es nur auf die Festlegung eines Äquivalenzpunktes ankommt, recht brauchbar zu sein. Säuren verschiedener Stärke und Konzentration (die Originalarbeit führt Beispiele von 0,2 n-Salzsäure bis herab zu 0,1 n-Borsäure, darunter eine größere Zahl organischer Säuren an) zeigen einen den Titrationen mittels Wasserstoffelektrode wenigstens qualitativ entsprechenden Kurvenverlauf; die Äquivalenzwerte stimmen durchweg ausgezeichnet mit den mittels Wasserstoff- oder Chinhydronelektrode bestimmten überein. Von schwachen Basen liefert Anilin ein befriedigendes Ergebnis, während die Titrationen von Ammoniak und Äthylamin eigenartigerweise zu keinen brauchbaren Werten führen. Die Herstellung der Elektrode wird wie folgt beschrieben: Ein Holzstück von etwa $5 \times 5 \times 50\ mm$ wird in feuchten Ton gepreßt, der darauf bei 110^0 getrocknet wird. Das Holz wird entfernt, die Rille mit Germaniumpulver ausgefüllt und das Ganze im elektrischen Ofen auf $950-1000^0$ erhitzt, wobei das Germanium zusammenschmilzt. Es liegt nach dem Erkalten in Form eines Stabes vor, der mit Schmirgelpapier geglättet und in ein Glasrohr eingekittet wird. Die Elektrodenoberfläche wird mit Wasser und Alkohol gespült. Die Stromableitung erfolgt in üblicher Weise durch Quecksilberkontakt. Zugabe von Germaniumdioxyd bei den Messungen (wie dies von den Verfassern bei den ersten Versuchen gehandhabt wurde) erwies sich für die Potentialeinstellung als überflüssig. Zweckmäßig ist es, während des Titrierens einen kohlensäurefreien Luftstrom durch die Flüssigkeit zu leiten.

Mehr theoretisches Interesse beanspruchen zwei Arbeiten über die Potentialbildung von Antimon- und Wismutelektroden in Lösungen ihrer Ionen.

Das Potential einer Wismutelektrode in der Kette

$$\mathrm{Bi} \mid \mathrm{HCl} + \mathrm{Bi\text{-}salz} \mid \mathrm{HCl} \mid \mathrm{H_2},\ \mathrm{Pt}$$

(an die Stelle von Salzsäure kann auch Schwefelsäure oder Perchlorsäure treten) ändert sich nach A. Holmqvist[2]) in der nach der Nernstschen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 350 (1935). — [2]) Svensk Kemisk Tidskrift **48**, 106 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1859 (1936).

Formel berechneten Weise, falls luftfreie Lösungen verwendet werden. Es wird, in m-Lösung von $Bi^{\cdots}$-Ion gegen die Normal-Wasserstoffelektrode gemessen, zu 0,289 Volt bestimmt. (Die Potentialmessungen dienen dem Verfasser zur Aufklärung der Komplexbildung und gewisser Hydrolyseerscheinungen von Wismutsalzen.)

Analoge Untersuchungen desselben Verfassers[1]) an Antimonelektroden ergeben, daß sich in luftfreier Lösung auch diese Elektroden der Nernstschen Formel entsprechend verhalten; ihr Potential ändert sich dabei unter bestimmten Voraussetzungen in Abhängigkeit von der gesamten $Sb^{\cdots}$-Ionen-Konzentration. R. Klockmann.

Einen neuartigen Apparat zur Herstellung von destilliertem Wasser hat P. Stadler[2]) entwickelt. Das Neue an dem ganz aus Jenaer Glas hergestellten Gerät besteht darin, daß die Speisung des Destillationsapparates selbsttätig geschieht und daß auch der Rückstand aus dem Destillationskolben leicht entfernt werden kann. Der Destillationskolben ist an einem um eine waagerechte Achse schwenkbaren Waagebalken aufgehängt. Die Gewichtsverminderung des Kolbens infolge der Wasserverdampfung ruft eine Bewegung hervor, die zur Regelung des Wasserzuflusses benutzt wird.

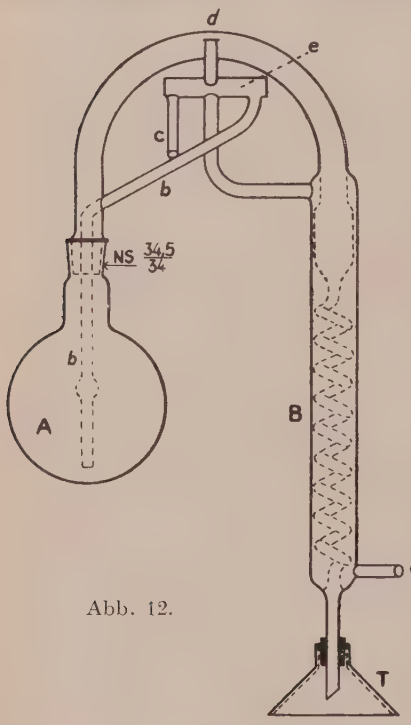


Abb. 12.

Das Wasser, das zur Speisung des Destillationskolbens (A) (Abb. 12) dient, kommt aus dem obersten Teil des Kühlers (B), ist also heiß. Es gelangt zunächst in das Verteilerrohr (e), das im oberen Teil des Apparates horizontal über der Drehachse angebracht ist und die Schwingungen des Gerätes mitmacht. Das Speiserohr (b) ist fest verbunden mit dem Verteilerrohr (e). Am oberen Teil dieser Wippe, die so ausgebildet ist, daß bei leichter werdendem Kolben (A) heißes Kühlwasser als Speisewasser durch das Verbindungsrohr (b) in den Kolben (A) fließt, nach erfolgter Speisung aber das Kühlwasser infolge Absinkens des Kolbens in das Abflußrohr (c) läuft, befindet sich ein Entlüftungsstutzen (d). In ganz kurzer Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, so daß immer so viel

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift **47**, 102 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2789 (1935). — [2]) Chem. Ztg. **62**, 369 (1938).

Wasser zufließt, wie Wasser verdampft. Der Apparat arbeitet selbsttätig. Nach Angaben von Stadler darf die Ausbeute an destilliertem Wasser als sehr gut bezeichnet werden. Bei einem Apparat mit Kolben von 1½ *l* Inhalt kann man bei einem Gasverbrauch von 0,6 *cbm*/Stde. bei der Verwendung eines Gases mit einem Heizwert von etwa 5200 Cal/*cbm* etwa 2,2—2,4 *l* destilliertes Wasser erhalten. Durch Zugabe von etwas Talkum, das das Stoßen des Kolbeninhalts vermeidet und von einem Krystall Kaliumpermanganat, der ein Verdampfen organischer Substanzen verhindert, wird erreicht, daß sich nur ein feinpulviger, leicht entfernbarer Niederschlag abscheidet. Etwa im Speisewasser gelöste Gase entweichen vor dem Einlaufen des Speisewassers in den Kolben durch den Stutzen (d). Je nachdem, ob man hartes oder weiches Wasser verwendet, muß früher oder später in dem Kolben ein Rückstand auftreten. Er läßt sich aus dem Kolben entfernen, ohne daß man den Apparat auseinandernehmen muß. Es geschieht dies in folgender Weise: Man stellt den Brenner, mit dem man den Kolben (A) erhitzt hat, ab, verschließt den Stutzen (d) mit einem Korkstopfen und hält den Apparat mit einer Hand in seiner normalen Lage fest. Durch zweimaliges rasches Öffnen und Schließen des Wasserhahns, aus dem der Kühler durch den Stutzen (a) beschickt wird, erreicht man, daß sich sowohl das Abflußrohr (c), an dem ein Gummischlauch angebracht ist, als auch das Speiserohr (b) mit Wasser füllt. Bei geschlossenem Wasserhahn wird so ein Heber gebildet, der den ganzen Kolbeninhalt in den Ausguß entleert. Das Gerät wird in 1 Min. vollkommen gereinigt und ist wieder vollständig betriebsfertig. Das mit Hilfe des Apparates gewonnene destillierte Wasser ist nach Mitteilung von Stadler besonders rein. Wenn man dafür Sorge trägt, daß keine Kohlensäure aus der Laboratoriumsluft aufgenommen wird, bekommt man nach Stadler ein Wasser, dessen spezifische Leitfähigkeit bei 0,6 bis 1mal 10^{-6} liegt. Der Apparat wird von der Firma Schott & Gen., Jena, hergestellt. Eine Ansicht des im gebrauchsfertigen Zustand befindlichen Apparates gibt Abb. 13.

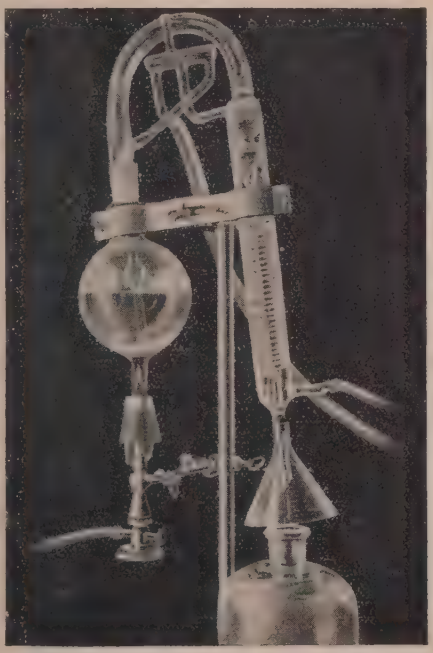


Abb. 13.

R. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Klockmann.

Selen. R. Dolique[1]) untersucht den Verlauf der Reduktionsreaktion $SeO_4'' + 2\,HCl = SeO_3'' + Cl_2 + H_2O$, nach der in der Analyse das Selenat-Ion zu seiner Bestimmung in Selenit übergeführt zu werden pflegt, und zwar in der Hauptsache den Einfluß der Salzsäurekonzentration, der Dauer ihrer Einwirkung und der Reaktionstemperatur. Den Betrag der jeweils erreichten Umsetzung ermittelt der Verfasser aus der Menge elementaren Selens, die aus der Reaktionslösung durch schweflige Säure abgeschieden wird. Die Reduktion der Selensäure durch Salzsäure ist bekanntlich im Schrifttum wiederholt als unsicher gekennzeichnet worden. Auch die Ergebnisse Doliques entsprechen dieser Auffassung; sie stehen zugleich mit den Befunden von M. S. Sherrill und E. F. Izard[2]) im Einklang, wonach es sich bei der genannten Reaktion um einen deutlich umkehrbaren Gleichgewichtszustand handelt. An Einzelheiten seien die folgenden herausgegriffen: Unter den vom Verfasser gewählten Bedingungen gelang es im günstigsten Fall[3]) 91,2% der theoretischen Selenmenge zu erfassen. Reduktionsversuche mit 1:1 verdünnter statt mit konz. Salzsäure führten zu gänzlich unbrauchbaren Werten, in der Kälte zu 1,34% der Theorie, aber selbst nach 30 Min. langem Erhitzen unter Rückflußkühlung erst zu 69,5%, nach 2stündigem Erhitzen zu 79,0%, nach 9stündigem Erhitzen zu 87,2% der Theorie. Umgekehrt scheint bei Anwendung der an sich günstigen starken Salzsäure längeres Erhitzen eher schädlich zu wirken, wenn sich auch die Bildung flüchtiger Selenverbindungen nicht nachweisen ließ. Alle diese in quantitativ-analytischer Hinsicht bedenklichen Beobachtungen veranlassen den Verfasser, den bereits von O. Pettersson[4]) und F. A. Gooch und P. S. Evans[5]) angegebenen Weg zu empfehlen, bei dem an Stelle des Selens selbst das bei der Umsetzung entstandene Chlor bestimmt wird. Dieses wird in Kaliumjodidlösung eingeleitet und nach Maßgabe seines Entstehens mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Durch die fortgesetzte Entfernung des Chlors aus dem Reaktionsgleichgewicht wird zugleich in einfachster Weise ein quantitativer Verlauf der Reduktion erzielt. *Arbeitsvorschrift:* Die Analysenlösung, die auf etwa 200 *mg* Selensäure 40 *ccm* Salzsäure (D 1,19) enthalten soll, wird mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 100 *ccm* aufgefüllt und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 10 Min. lang bis nahe zum Sieden erhitzt. Während der ganzen Dauer des Erhitzens läßt man einen langsamen Kohlendioxydstrom durch die Apparatur streichen, der das entstehende Chlor in die vorgelegte Kalium-

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 313 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1665 (1928). — [3]) Reduktion von 1 *ccm* Selensäurelösung (888 *mg* H_2SeO_4) bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusatz von 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19); in die Reaktionsmischung wurde nach 15 Min. Wartezeit 15 Min. lang Schwefeldioxyd eingeleitet, das ausgefällte Selen sofort danach abfiltriert. — [4]) Diese Ztschrft. **12**, 287 (1873). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **10**, 253 (1895); vgl. diese Ztschrft. **57**, 301 (1918).

jodidlösung überführt. Das Wegtitrieren des gebildeten Jods gibt die Möglichkeit, den Verlauf der Reaktion zu kontrollieren und hiernach auch das Erhitzen des Kolbens und die Stärke des Kohlendioxydstroms zu regeln. Das Verfahren ist auf etwa 0.5% genau.

Für die Selenbestimmung, speziell in Schwefelproben, entwickeln W. C. Hughes und H. N. Wilson[1]) ein einfaches colorimetrisches, schnell und ohne besondere Hilfsmittel durchführbares Verfahren, dessen Genauigkeit für die meisten Zwecke ausreichend erscheint. Es beruht auf der Oxydation der Schwefelprobe mittels einer 94%igen Salpetersäure, die beim Schwefel zu Schwefelsäure, beim Selen zu seleniger Säure führt, aus der nach dem Vertreiben des Salpetersäureüberschusses und Verdünnen der Lösung das Selen in Gegenwart von Gummi arabicum durch Kaliumjodid kolloidal abgeschieden wird. Die entstehende rötliche Färbung kann mit gleichartig angesetzten Farbstufen verglichen werden. *Arbeitsvorschrift:* Für die Einwage der Schwefelprobe kann folgendes als Anhalt dienen: Bei Selengehalten von 0.01—0.02% sind 2 *g* Material zweckmäßig, bei unbekanntem Selengehalt wendet man besser 5 *g* an, mit denen Selenspuren bis herunter zu 0.0004% erkannt werden können. (Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf Einwagen von 5 *g*.) Ein Phillipsbecher von 500 *ccm* wird mit 100 *ccm* 94%iger Salpetersäure (D_4^{20}: 1.500) beschickt, in die man die fein gepulverte Probe in so bemessenen Anteilen einbringt, daß eine starke, aber nicht übermäßig heftige Reaktion eintritt. Der Becher wird, außer beim Zugeben neuer Schwefelanteile, möglichst bedeckt gehalten. Das Einbringen soll tunlichst in 10—15 Min. beendet sein. Das Reaktionsgemisch wird nun erhitzt und möglichst schnell bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingeengt. Übermäßig langes Erhitzen in diesem Stadium ist zu vermeiden, da sonst bereits hier Selenreduktion durch die immer vorhandenen organischen Verunreinigungen zu befürchten ist. Die nunmehr salpetersäurefreie Lösung wird mit Wasser auf 80—85 *ccm* verdünnt, erforderlichenfalls filtriert, in ein 150 *ccm*-Becherglas gebracht und abgekühlt. Bereits während des vorangehenden Eindampfens setzt man die colorimetrische Vergleichsreihe mit bekannten Selenmengen folgendermaßen an: 50 *mg* Selen werden in wenigen Kubikzentimetern Salpetersäure gelöst, die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 1—2 *ccm* Salpetersäure aufgenommen. Man füllt auf 1 *l* auf, so daß 1 *ccm* einer Selenmenge von 50 γ entspricht. Eine Reihe von Bechergläsern wird mit steigenden Mengen, und zwar etwa 0.5—20 *ccm* dieser Selenlösung beschickt, diese Lösungsmengen werden jeweils durch Zusatz destillierten Wassers auf 80—85 *ccm* verdünnt und mit 8 *ccm* selenfreier Schwefelsäure (den 5 *g* Schwefel der Probe entsprechend) versetzt. Probe und Vergleichsstufen werden mit je 10 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung, darauf mit 1 *ccm* 5%iger Gummi arabicum-Lösung[2]) versetzt und 15 Min. lang in einem Wärmeschrank bei 55—60° stehen gelassen. Nach dem Wiederabkühlen wird je 1 *ccm* 0.2%iger Stärkelösung hinzu-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 359 T (1936). — [2]) Die Gummi arabicum-Lösung ist erforderlichenfalls durch Zentrifugieren zu klären.

gefügt, die entstehende Bläuung durch tropfenweisen Zusatz von halbgesättigter Lösung von schwefliger Säure weggenommen und 1 Tropfen Schwefligsäurelösung im Überschuß hinzugefügt. Nunmehr kann die Probe mit den gleichartig behandelten Selenstufen verglichen werden. Andere Reduktionsmittel, z. B. schweflige Säure, Hydrazin, Hydroxylamin, an Stelle des Kaliumjodids sind weniger brauchbar. Belegzahlen von Analysen selenhaltiger Schwefelproben mit Selengehalten der Größenordnung 0,01—0,02% lassen eine Reproduzierbarkeit auf 0,001—0,002% erkennen. — Es sei noch kurz betont, daß es zum guten Gelingen des Oxydationsprozesses erforderlich ist, eine möglichst genau 94%ige Salpetersäure zu verwenden. Verdünntere Säuren verzögern die Oxydation, Konzentrationen über 96% bewirken zu heftige Reaktion. Bei der Reduktion ist auf Einhaltung der Temperatur zu achten. Wird die Reduktion, statt wie oben vorgeschrieben, bei erhöhter Temperatur (95—100°) vorgenommen, so entstehen keine klaren, sondern getrübte Farbstufen von überdies etwas anderem Ton, die wesentlich schwieriger zu vergleichen sind. R. Klockmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Elisabeth Drexler.

Literatur. V. Grignard, Précis de Chimie organique. 774 Seiten. Verlag von Masson & Cie., Paris 1937. Preis geb. fr. 175.—.

Der vorliegende „Abriß" der organischen Chemie aus dem Nachlaß des Altmeisters Victor Grignard ist von seinem Sohn Roger Grignard und seinem Schüler J. Colonge veröffentlicht worden. Das Buch, das nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit Grignards Handbuch der organischen Chemie[1]) steht, es aber ergänzt, ist für jeden Chemiker, der sich mit organischer Chemie beschäftigt, von besonderem Interesse. Es ist aus den Vorlesungen über organische Chemie entstanden, die Grignard gehalten, aber nie veröffentlicht hat. Bei Anordnung des Stoffes geht Grignard insofern neue Wege, als er nicht die übliche Zweiteilung in die Chemie der Fettkörper und die Chemie der cyclischen Verbindungen durchführt. Er bespricht zunächst die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe) und im Anschluß daran die aromatischen Verbindungen. Dann handelt er die Halogenderivate ab, hierauf die cyclischen Kohlenwasserstoffe, die metallorganischen Verbindungen und schließlich die Alkohole und Phenole, die Aldehyde, Ketone, Säuren, Amine, Nitrile, Carbylamine und Amide. Es wird dabei jedesmal das betreffende Halogenderivat z. B. von den acyclischen, den cyclischen und aromatischen Verbindungen nacheinander abgehandelt. Am Schluß des Buches werden dann die heterocyclischen Verbindungen besprochen. Die Darstellung ist, wie man das bei Grignard gewohnt ist, außerordentlich klar und übersichtlich, so daß das Studium des Buches

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 144 (1936); **105**, 299 (1936); **110**, 44 (1937); **113**, 51 (1938); **115**, 47 (1928).

sehr anregend ist. Sehr interessant ist das Vorwort, das Urbain dem Buch vorausgeschickt hat. Urbain sagt mit Recht, daß das Buch an sich keiner Empfehlung bedarf. Er setzt in dem Vorwort seinem verstorbenen Freund Grignard ein Denkmal, indem er persönliche Erinnerungen an ihn darin niederlegt. Die chemische Welt wird den Herausgebern für ihre Arbeit Dank wissen.

V. Grignard, G. Dupont und R. Loquin, Traité de Chimie organique. Band VIII. Teil 1 und 2. 1256 Seiten. Verlag von Masson & Cie., Paris 1938. Preis geb. fr. 335.—.

Von Grignards Handbuch der organischen Chemie liegt nunmehr der achte Band in zwei getrennt gebundenen Teilen vor. Im ersten Teil haben H. Pariselle und A. Hieulle die Chinone bearbeitet, M. Sommelet und J. Marszak die Ketone, während R. Dolique die Aldehydalkohole und die Ketonalkohole abhandelt. Es folgt dann ein großes Kapitel über die Monosaccharide (Oses) und ein solches über die zuckerähnlichen Polysaccharide (Holosides). Beide Abschnitte sind von V. Hasenfratz und M. Frèrejacque bearbeitet worden. Den Schluß des ersten Teilbandes bildet das von H. Hérissey und J. Rabaté verfaßte Kapitel über die Glucoside (Hétérosides).

Der zweite Teilband bringt einen größeren Abschnitt über Stärke von M. Schoen und eine kurze Studie über die Untersuchung der Stärke mit X-Strahlen von G. Champetier und R. Sutra. Dann folgt das große Kapitel Cellulose, das J. Duclaux und G. Champetier bearbeitet haben, ein ganz kurzer Abschnitt über Lichenin von G. Champetier, größere Abschnitte über Kunstseiden von M. Battegay, Stärkeindustrien von P. Baud, der im Anschluß daran auch die Zuckerindustrien abhandelt. Schließlich folgen noch größere Abschnitte über die Industrie der Holzverkohlung von J. Lichtenberger und Abschnitte über Aldehydphenole und Ketophenole von J. Amiel.

Man darf die Herausgeber und den verdienstvollen Generalsekretär P. Baud dazu beglückwünschen, daß es ihnen gelungen ist, in kurzem Abstand wieder einen Band des Handbuchs in sorgfältiger Bearbeitung herauszubringen[1]).

R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Ein chemisches Verfahren zur Bestimmung gasförmiger Olefine und seine Anwendung in der Praxis veröffentlicht R. Winbladh[2]). Er untersuchte die Brauchbarkeit von verschiedenen Reagenzien wie Halogenen, Halogenwasserstoffen, Schwefelsäure und Quecksilbersalzen zur Bestimmung von Olefinen und stellte dabei fest, daß die Bestimmung mit Brom am vorteilhaftesten ist. Der Verfasser geht eingehend auf die Identifizierung und die Trennung der Bromide der einzelnen Olefine ein: es bildet z. B. Äthylenbromid mit Thioglykolsäure, Thioglykolanilid, Phenylmercaptan, Xanthogenamid oder Natriumthiosulfat krystalline

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 144 (1936); **105**, 299 (1936); **110**, 44 (1937); **113**, 51 (1938(. — [2]) Ing. Vet. Akad. Handl. 1936, Nr. 138, S. 5; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4237 (1936).

Verbindungen, die zur Identifizierung des Äthylenbromids und damit des Äthylens geeignet sind. Die Trennung des Äthylenbromids von den übrigen Bromiden erfolgt durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von sekundärem Natriumthioglykolat, in welchem Äthylenbromid löslich ist. Der Verfasser berichtet weiter über die Identifizierung und Trennung von Propylenbromid, 1-Butenbromid, 2-Butenbromid und Butadientetrabromid und gibt die physikalischen Daten wie Schmelzpunkt und spez. Gewicht dieser Bromide und ihrer Identifizierungsprodukte an. Es muß hier auf die Originalarbeit selbst verwiesen werden.

Die Genauigkeit des Verfahrens wird für Äthylenbromid selbst mit 1%, für die übrigen Olefine mit 4.5—5.5% angegeben. Die Dauer des Verfahrens beträgt 2—3 Tage. Die Methode wurde an Spaltgasen, Schieferdestillationsgasen, Stadtgas und Holzdestillationsgas erprobt.

Elisabeth Drexler.

Eine Analyse von mononitriertem Toluol und von Toluidin beschreiben F. Melamed und J. Hofmann[1]). Liegt ein technisches Nitrotoluolgemisch vor, so wird dieses auf folgende Art zu einem Gemisch der entsprechenden Toluidine reduziert: 1 *g* des Gemisches wird mit 5 *g* Zinkstaub in 40 *ccm* 80%iger Essigsäure und 15—20 *ccm* Salzsäure (D 1.19) 15 Min. gekocht. In einem Teil der filtrierten Reduktionslösung wird mit 0.1 n-Nitritlösung die Gesamtmenge der Isomeren festgestellt. In einem anderen Teil des Reduktionsgemisches wird durch Titration mit 0.1 n-Kaliumbromatlösung die Menge von o- und p-Toluidin und aus der Differenz zwischen dieser und der Gesamtmenge an Toluidinen das m-Toluidin bestimmt[2]). Die Bestimmung des p-Toluidins allein wird dadurch erreicht, daß man die Reduktionslösung mit Natronlauge versetzt, die Toluidine mit Äther ausschüttelt und die getrocknete ätherische Lösung mit wasserfreier Oxalsäurelösung versetzt, wodurch die Oxalsäureverbindung des p-Toluidins ausfällt. Diese kann in warmem Wasser gelöst und mit Lauge titriert werden[3]). Elisabeth Drexler.

Eine diazometrische Bestimmungsmethode der Dienkohlenwasserstoffe geben A. P. Terentiev, E. V. Vinogradova und G. D. Halpern[4]) bekannt. Die Verfasser stellten fest, daß p-Nitrophenyldiazoniumsalz nur mit 1.3-Diäthylenen wie Butadien-(1.3), Pentadien-(1.3), Cyclopentadien, Cyclohexadien-(1.3) u. a. und deren Derivaten reagiert, und zwar im Verhältnis 1:1 Mol, dagegen nicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Verbindungen mit konjugierten Heteroatomen wie α, β-ungesättigten Aldehyden, Ketonen, Säuren usw. und mit vielen anderen organischen Verbindungen. Die Reaktion kann auf folgende Weise zur quantitativen Bestimmung der 1.3-Diene, vor allem auch der Homologen und Analogen des Divinyls in Crack- und Pyrolysenprodukten, Verwendung finden: Eine bestimmte Menge frisch bereiteter, nitritfreier,

[1]) Ind. organ. Chem. (russ.) **1**, 616 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3825 (1936). — [2]) A. W. Francis und A. J. Hill, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2498 (1924); vgl. auch diese Ztschrft. **105**, 413 (1936). — [3]) B. Glassmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 4260 (1903). — [4]) Compt. rend. Acad. Sci. (russ.) **4**, 267 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4043 (1936).

mit 0,1 n-β-Naphthollösung titrierter p-Nitrophenyldiazoniumlösung wird mit einer bestimmten Menge des betreffenden, in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffs unter Eiskühlung mechanisch geschüttelt. Dem Gemisch wird jede halbe Stunde bis zur Beendigung der Reaktion eine Probe entnommen, in der das überschüssige Diazosalz mit β-Naphthollösung zurücktitriert wird. Der so ermittelte „Dienitätsgrad" kann in die Jodzahl umgerechnet werden. Elisabeth Drexler.

Über die Analyse von Natriumacetat berichten Ch. B. Hurd und W. Fiedler[1]). Sie geben einen Vergleich zwischen einer Methode[2]), welche auf der Verbrennung von Acetat zu Carbonat und nachfolgender Titration des Carbonats mit verdünnter Salzsäure oder Wägung des entstandenen Carbonats beruht, und einer zweiten Methode[3]), bei der die Essigsäure aus einer Natriumacetatlösung, die mit einer nichtflüchtigen Säure wie Phosphorsäure versetzt ist, in eine alkalische Standardlösung überdestilliert wird. Bei der ersteren Methode wurde festgestellt, daß beim Glühen des Acetats nicht über schwache Rotglut überhitzt werden darf, da sich Natriumcarbonat, welches sich beim Glühen bildet, oberhalb von 300° C leicht zersetzt. Zwischen der Bestimmung des Carbonats durch Wägung und der durch Titration mit Salzsäure konnte in der Genauigkeit kein Unterschied beobachtet werden. Für die Destillationsmethode erwies es sich als notwendig, die Destillation langsam durchzuführen, da andernfalls viel zu hohe Werte auftreten, welche durch mitgerissene Phosphorsäure verursacht werden. Bezüglich der Genauigkeit der beiden Methoden konnten die Verfasser keinen Unterschied feststellen. Die pyrolytische Methode läßt sich aber schneller durchführen und wird daher bevorzugt; jedoch kann diese Methode nur angewendet werden, wenn in der Lösung ausschließlich Natriumacetat vorhanden ist. Bei Lösungen, welche Natriumacetat und -silicat zugleich enthalten — für solche wurden in der Hauptsache die beschriebenen Untersuchungen angestellt — kann nur die Destillationsmethode Anwendung finden.
Elisabeth Drexler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Fettuntersuchung. Zur Ausführung und Auswertung der Kreisreaktion in bezug auf die Verdorbenheit der Fette bringen K. Täufel und P. Sadler[4]) einige neue Ausführungsformen. Bekanntlich beruht der positive Ausfall der Reaktion auf der Anwesenheit von Epihydrinaldehyd, welcher durch Autoxydation der Fettsubstanz entsteht. Nach

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 116 (1937). — [2]) W. W. Scott, Standard Methods of Chemical Analysis, S. 530 (1917); W. P. Semljanitzyn, Journ. Chem. Ind. (russ.) **8**, 629 (1931). — [3]) H. C. Sherman, Methods of Organic Analysis, 2. Aufl., S. 130 (1917). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 268 (1934).

Ansicht der Verfasser tritt aber allmählich ein Stillstand und weiterhin sogar ein Abfall ein, während die Bildung der sinnlich wahrnehmbaren Produkte, vor allem des Heptyl- und Nonylaldehyds, einsetzt. Aus diesem Grunde gibt die Farbtiefe der genannten Reaktion keinen Aufschluß über die „Verdorbenheit" des Fettes, sondern zeigt nur an, daß das Fett die erste Periode der Autoxydation zu überschreiten im Begriffe ist. Täufel und Sadler sehen daher in der Reaktion keine Probe auf „Verdorbenheit", sondern nur eine auf den autoxydativen Umsatz des Fettes.

Nach einer Besprechung der verschiedenen Ausführungsformen werden dann die folgenden drei neueren Methoden angegeben:

1. Das sogenannte Wattebausch-Verfahren[1]).

2. Das Tiegel-Verfahren, welches auf demselben Prinzip beruht wie das vorgenannte Verfahren. Man benutzt hier jedoch einen Tiegel von hohem Format, den man mit einer Scheibe aus Filtrierpapier bedeckt, auf deren Mitte man die Phloroglucin-Salzsäure auftropft.

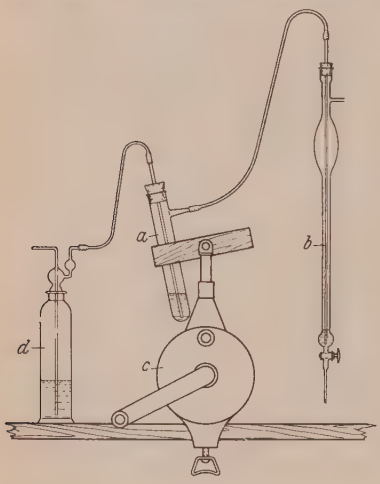


Abb. 14.

Diese beiden Verfahren gestatten nur einen qualitativen Nachweis; für eine annähernd quantitative Bestimmung ist das nachfolgend beschriebene „Übertreib-Verfahren" ausgearbeitet, zu dessen Ausführung der in Abb. 14 angegebene Apparat mit Absorptionsrohr[2]) dient.

Man gibt 2—3 *ccm* des in Eiswasser gekühlten Öles in das Rohr (a), welches in ein Gefäß mit Eiswasser eintaucht. Dann verbindet man es, wie aus Abb. 14 zu ersehen, einerseits mit der Waschflasche (d) und andererseits mit dem Absorptionsrohr (b). Dieses beschickt man bis zur Marke mit einem eisgekühlten Gemisch aus gleichen Teilen alkoholischer 0,1%iger Phloroglucinlösung und konz. Salzsäure. Man saugt mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe (Sicherheitsgefäß zwischenschalten!) einen raschen Luftstrom durch die Apparatur, wobei die Absorptionsflüssigkeit im Rohr (b) bis in die obere birnförmige Erweiterung steigt; es ist aber ein Überspritzen zu vermeiden. Durch Schütteln des Zersetzungsrohres (a) mittels der Hand-Schüttelmaschine (c)[3]) kann man das Übertreiben des Epihydrinaldehydes beschleunigen.

Entsteht im Absorptionsrohr ein Niederschlag, so ist der Versuch mit weniger Material zu wiederholen. Durch einen colorimetrischen

[1]) K. Täufel, P. Sadler und F. K. Russow, vgl. diese Ztschrft. **89**, 381 (1932). — [2]) K. Täufel und P. Sadler, diese Ztschrft. **90**, 20 (1932). — [3]) Zu beziehen durch F. und M. Lautenschläger, München, Lindwurmstraße 29.

Vergleich der aus dem Absorptionsrohr entfernten Flüssigkeit mit Lösungen nach der von K. Täufel und F. Russow[1]) zusammengestellten Farbskala kann man den Gehalt des Fettes an Epihydrinaldehyd annähernd bestimmen. Die Farbskala besteht aus nachfolgenden Mischungen einer alkoholischen 0,04%igen Methylrotlösung mit 0,01 n-Schwefelsäure, sowie aus frisch hergestellten Permanganatlösungen.

0,04%ige Methylrotlösung		0,01 n-Schwefelsäure		Epihydrinaldehyd in 100 *ccm*
0,5 *ccm*	+	49,5 *ccm*	Typ 1 =	~ 0,04 *mg*
1,0 „	+	49,0 „	„ 2 =	~ 0,08 „
2,0 „	+	48,0 „	„ 3 =	~ 0,15 „
4,0 „	+	46,0 „	„ 4 =	~ 0,4 „
8,0 „	+	42,0 „	„ 5 =	~ 1,0 „
16,0 „	+	34,0 „	„ 6 =	~ 2,5 „

Für Färbungen dunkler als Typ 6 wird verwendet

frisch hergestellte $KMnO_4$-Lösung		
0,005 n	Typ 7	~ 5,0 *mg*
0,01 n	„ 8	~ 10,0 „
0,02 n	„ 9	~ 20,0 „
0,04 n	„ 10	~ 40,0 „

Feste Fette sind natürlich vorher vorsichtig zu verflüssigen; der Versuch muß dann bei entsprechend höherer Temperatur ausgeführt werden.

K. Täufel und A. Seuss haben in neueren, noch unveröffentlichten Versuchen gezeigt, daß freie Linolsäure schon beim Durchleiten von Luft allmählich Epihydrinaldehyd bildet. In solchen Fällen muß zum Übertreiben Stickstoff oder Kohlendioxyd verwendet werden. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel. H. Brückner. O. Wehrmann.

Untersuchung von Textilien und Textilrohstoffen. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der durchschnittlichen Länge von Baumwollhaaren beschreiben N. Ahmad und C. Nanjundayya[2]). Sie stellen an indischer Baumwolle fest, daß die mittleren Faserteile 11—29% schwerer sind als solche an den Faserenden. Bei der Bestimmung der durchschnittlichen Faserlänge auf Grund des Fasergewichts wird deshalb die Länge zu gering gefunden. Es wird ein Verfahren zur Eliminierung dieser Fehlerquellen beschrieben.

Über die Prüfung auf Schimmel auf Baumwolle berichtet W. G. Chace[3]). Besser als Cotton Blue eignet sich zur Prüfung auf

[1]) Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 540 (1933). — [2]) Journ. Text. Inst. **27**, 253 (1936). — [3]) Americ. Dyestuff Rep. **25**, 716 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2299 (1937).

Schimmel das Poiriers Blue, ein Farbstoff unbekannter Konstitution, den die National Aniline and chemical Co. in den Handel bringt. Das zu untersuchende Muster wird in Lactophenol gelöst, mit einer 1%igen Lösung des Farbstoffes erwärmt, ausgewaschen und getrocknet. Die Beobachtung geschieht am besten mit einem Eastmen-Farbfilter mit orangefarbigem Ring und blauer Mitte.

Über organoleptische Handgriffe zur Bestimmung der Qualität von Flachsfasern im Lichte der chemischen Analyse liegt von M. A. Ssobolew[1]) eine Arbeit vor. Die organoleptische Probe (Prüfung der äußeren Eigenschaften) vermag wichtige Aufschlüsse über die Qualität von Flachsfasern zu geben, kann aber die chemische Untersuchung nicht ersetzen. Je größer der Wasser-, Asche- und Ligningehalt der Faser ist, desto geringer ist der Cellulosegehalt. Die zunehmende „Fettigkeit" und der Glanz der Flachsfaser werden nicht durch Fette oder Wachse verursacht: sie sind vielmehr eine Funktion des steigenden Cellulose- und des sinkenden Aschegehaltes.

Chloramine des Leins, ihre Bestimmung in der Faser und Entfernungsmethoden schildern M. M. Tschilikin und A. T. Iwanowa[2]). Auf abgekochter Faser bildet sich mit Natriumhypochlorit mehr Chloramin als auf gebleichter und auf Rohfaser. Der Chlornachweis erfolgt am besten mit Jodstärkepapier oder Orthotoluidin, die quantitative Bestimmung mit Natriumarsenit. Von der Faser läßt sich das Chlor am besten entfernen mit siedender Sodalösung in Gegenwart von Sulfit.

Bestimmungsmethoden für Cellulose in Bastpflanzen geben F. Kalmanowitsch und A. Kolotyrewa[3]) bekannt. Der Oxydationsmethode nach C. F. Cross und E. J. Bevan[4]) wird die Hydrolysenmethode nach A. Kiesel und N. Ssemiganowski vorgezogen, bei der 1 Teil Rohmaterial und 60 Teile einer je 1%igen Lösung von Natriumhydroxyd und Natriumsilicat 30 Min. gekocht, dann 5 Stdn. mit 10 Teilen einer 2%igen Salzsäure und $2^1/_2$ Stdn. mit 10 Teilen 80%iger Schwefelsäure behandelt werden. Die Glucose im Filtrat wird nach G. Bertrand bestimmt.

Studien über die Bestimmung von Sulfat und Schwefelsäure in Wolle haben A. Eavenson und J. W. Creely[5]) angestellt. Sie geben einen Überblick über die zur Bestimmung von Schwefelsäure in Wolle vorgeschlagenen Methoden. Im Gegensatz zu J. Barritt[6]) kommen sie mit der Pyridinmethode nur auf 92,4—93% der theoretischen Menge. Als Betriebsmethode wird empfohlen, 5 *g* Wolle mit einer 0,5%igen Pyridinlösung zu übergießen, 5 Min. zu schütteln und 150 *ccm*

[1]) Flachs-, Hanf-, Jute-Ind. (russ.) **6**, 44 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3571 (1937). — [2]) Flachs-, Hanf-, Jute-Ind. (russ.) **5**, 55 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1597 (1937). — [3]) Flachs-, Hanf-, Jute-Ind. (russ.) **5**, 66 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1328 (1937). — [4]) Vgl. auch diese Ztschrft. **97**, 139 (1934). — [5]) Americ. Dyestuff Rep. **25**, 719, 732 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2300 (1937). — [6]) Journ. Text. Inst. **26**, 87 T (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 222 (1936).

der Lösung mit 0,05 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein zu titrieren. Auch die gravimetrische Sulfatbestimmung mit Bariumchlorid wird durchgearbeitet.

Mit der Bestimmung von Wolle und Mohair durch Schuppenlänge und Durchmesser hat sich J. H. Skinkle[1]) beschäftigt. Messungen der Schuppenlänge von Wolle und Mohair an verschiedenen Stellen der Faser zeigen, daß die Schuppen an der Wurzel und in der Mitte länger sind als an der Spitze. In der Mitte gemessen waren die Schuppenlängen S an Mohair stets größer, bei Wolle stets kleiner als 18 Mikron. Der Wert S^3 D (D = Faserdurchmesser) liegt bei Wolle fast immer unter und bei Mohair über 160. Diese beiden Daten gestatten in nahezu allen Fällen die Kennzeichnung als Wolle oder als Mohair.

Mechanisch-physikalische und chemische Methoden zum Nachweis der Wollschädigung gibt O. Viertel[2]) an. Die Diazoreaktion zum Nachweis von Wollschädigungen ist besonders empfindlich; sie zeigt Schädigungen bereits im Anfangsstadium an. Auch mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sind schon geringe Schädigungen in der Kälte nachweisbar. Ziemlich empfindlich ist die Dichromatmethode; sie eignet sich besonders zum Nachweis von Bewetterungsschäden. Phosphorwolframsäure reagiert erst bei stärkeren Beschädigungen der Wollfaser. Die übrigen Methoden geben stark streuende Resultate oder sind nicht empfindlich genug.

Die Schädigung von Seide durch Lichteinwirkung hat A. J. Hall[3]) untersucht. Zur Feststellung von Schädigungen an Seide durch Lichteinwirkung wurde die von S. R. Trotman angegebene Viscositätsprobe benutzt.

Über die Bestimmung von freien Gerbstoffen auf konservierten Geweben berichtet W. N. Udalskaja[4]). Die von der Russischen Einheitskommission vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der freien Gerbstoffe auf Leinengeweben mit Eisenammoniakalaun ist nicht brauchbar, da unter den gegebenen Bedingungen auch das Lignin mit dem Alaun reagiert.

Die Bestimmung der einzelnen Faseranteile bei Mischgespinsten führen D. A. Clibbens und A. H. Little[5]) folgendermaßen aus: In Mischgespinsten werden die verschiedenen Fasern mittels mikroskopischer Untersuchung, durch Brennprobe und mittels chemischer Methoden unterschieden. Kunstseiden werden geprüft mit: Schwefelsäure (Viscose rostbraun, Kupferseide gelbbraun, Nitroseide fast farblos), Jod-Jodkaliumlösung (Viscose- und Kupferseide grünlichblau, Nitroseide rötlich), Jod-Jodkalium + Zinkchloridlösung (Acetatseide gelb, Nitroseide violett, Kupferseide braun und Viscoseseide bläulichgrau)

[1]) Americ. Dyestuff Rep. **25**, 620 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2054 (1937). — [2]) Melliand Text. Ber. **17**, 868 (1936). — [3]) Text. Mercury Argus **95**, 622 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3246 (1937). — [4]) Flachs-, Hanf-, Jute-Ind. (russ.) **6**, 42 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3571 (1937). — [5]) Klepzigs Text.-Ztschrft. **39**, 681, 691 (1936).

und Neocarmin (Acetatseide gelb, Kupferseide blau, Viscoseseide weinrot, Nitroseide lila). Die Trennung von Wolle und Baumwolle erfolgt durch Kochen in 5%iger wäßriger Kalilauge bzw. Aluminiumchloridlösung. Baumwolle und Zellwolle werden mittels Calciumrhodanids getrennt; in letzterem ist auch Naturseide löslich.

Eine quantitative Bestimmung von Zellwolle in Mischgespinsten durch mechanische Trennung gibt Karin Schulze[1]) an. Mischgespinste aus Zellwolle und anderen Fasern werden in einem möglichst tiefen Farbton angefärbt. Die Trennung der verschiedenen Bestandteile kann dann auf Grund der Farbenkontraste mit einer einfachen Lupe oder mit bloßem Auge erfolgen.

Methoden für das Studium und die Kontrolle der Mercerisation hat S. M. Edelstein[2]) ausgearbeitet. Es werden Versuche zur objektiven Bestimmung des Glanzes mercerisierter Garne durch photoelektrische Instrumente beschrieben und verschiedene Hilfsinstrumente der Textilindustrie gewürdigt (vgl. den folgenden Bericht).

Über den Nachweis mercerisierter Baumwolle berichtet E. Lindemann[3]). Er bespricht die bekannten Methoden zum Nachweis mercerisierter Baumwolle kritisch und zieht den Schluß, daß außer der Röntgenspektrographie kein Verfahren die nötige Sicherheit und allgemeine Anwendbarkeit besitzt, um ein einwandfreies Resultat zu erzielen. Der Verfasser benutzt die Affinität der Baumwolle zu substantiven Farbstoffen zur Ermittlung der Mercerisation und mißt nicht unmittelbar die auf der Faser sitzende Farbstoffmenge, sondern berechnet diese aus der colorimetrisch bestimmten Farbstoffverarmung des Färbebades, wodurch es ermöglicht wird, auch bereits gefärbte Gewebe zu untersuchen. Nach umfangreichen Versuchen wird erkannt, daß es nicht gelingt, den Mercerisationsgrad festzustellen, indem man die Ware nach einem festgelegten Verfahren ausfärbt und dann entsprechend der gemessenen Farbstoffaufnahme den Mercerisationsgrad aus einer Standardmercerisationskurve entnimmt, sondern daß dies nur über eine Nachmercerisation und ein Affinitätsdiagramm möglich ist. (Im Original zahlreiche Diagramme.)

Mit der Messung der Fließbarkeit oder Viscosität von Baumwolle in Kupferoxydammoniaklösung haben sich D. A. Clibbens und A. H. Little[4]) befaßt. Bei der Bestimmung der Fließbarkeit von Cellulosen in Kupferoxyd-Ammoniaklösungen mit dem Viscosimeter nach D. A. Clibbens und A. Geake[5]) in der Ausführung der British Cotton Industry Research Association ergibt sich für ganz unbeschädigte Baumwolle die Fließzahl 2 und für reines Lösungsmittel die Zahl 70. Zahlen über 40 zeigen praktisch völligen Abbau der Baumwolle an. Bei Kunstseiden ergibt die übliche Konzentration von

---

[1]) Seide, Kunstseide **42**, 52 (1937). — [2]) Americ. Dyestuff Rep. **26**, 40 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3244 (1937). — [3]) Angew. Chem. **50**, 157 (1937). — [4]) Journ. Text. Inst. **27**, 285 T (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1845 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 366 (1937).

2% Faser Zahlen von 7,5—35; für 0,5% liegen die Werte bei 40; Werte über 60 zeigen Abbau bis zur Zerstörung der mechanischen Festigkeit an. Beschrieben werden zwei Instrumente: 1. Das B. C. I. R. A. Standard Capillary Viscosimeter, dessen Kalibrierung mit 65%igem Glycerin, mit Benzyl- und Phenyläthylalkohol erfolgt; die Kupferlösung enthält $15 \pm 0{,}1\ g$ Cu l. $200 \pm 5\ g$ NH_3 l und weniger als $0{,}5\ g$ HNO_2 l. Die Brauchbarkeit des Instrumentes wurde erwiesen an Baumwollen, die durch Chemikalien-, Hitze- und mechanische Einwirkungen geschädigt waren. 2. Das B. C. I. R. A. Rolling Sphere Viscosimeter dient zur Messung sehr geringer Substanzmengen (z. B. 0,01 g) und unterscheidet sich von dem normalen Instrument wesentlich nur in den Dimensionen. Es kann dieses auch nicht ersetzen, kann aber mit Vorteil bei bestehenden großen Fließbarkeitsunterschieden verwendet werden.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Kupferviscosität von Zellstoffen geben F. Schütz, W. Klauditz und P. Winterfeld[1]) bekannt. Die übliche Methode der Kupferviscositätsbestimmung wird dadurch abgeändert, daß das Lösegefäß vollständig gefüllt und mit einem Pyknometerverschluß abgeschlossen wird, so daß die Verwendung eines inerten Gases überflüssig wird. Als Viscosimeter dient das Instrument nach H. Ost und Wo. Ostwald oder nach F. Höppler[2]). Zur Vermeidung von photochemischen Nebenwirkungen wird bei der Messung das Tageslicht ausgeschaltet, was schon durch Rotfärbung des Wassers im Thermostaten erreicht wird. Zur Durchführung der Schnellmethode benötigt man nur 30—35 Min.

Die Bestimmung des Abbaugrades von Cellulose aus Viscositätsmessungen ist Gegenstand einer Arbeit von F. H. Guernsey und L. T. Howells[3]). Da einerseits durch mechanische Abnutzung von Fasern und Geweben eine Minderung der Festigkeit ohne chemischen Abbau der Cellulose eintreten kann, und da andererseits trotz chemischen Abbaues die Festigkeit in vielen Fällen nahezu völlig erhalten bleibt, muß die im Betrieb vielfach übliche Qualitätsprüfung durch Festigkeitsmessung abgelehnt werden. Die Verfasser schlagen als sicheres Maß für die Beschaffenheit der Cellulose die Viscosität in Kupferoxyd-Ammoniak vor; die Festigkeitsmessungen sollen nur noch zur Ergänzung dienen. Als sehr geeignet für den Betrieb wird ein Viscosimeter bezeichnet, bei dem die Ausflußzeit aus einem bürettenartigen Gefäß gemessen und das Ergebnis in „Beweglichkeits-" oder „Abbau-Einheiten" angegeben wird. Auf Grund solcher Messungen werden die verschiedenen Cellulosepräparate in sechs Klassen eingeteilt.

Neue Verfahren und Hilfsmittel der p_H-Messung in der Textilindustrie bespricht F. Schroeder[4]). Beschrieben werden das Hellige-Pan-Photometer, mit dem außer p_H-Messungen Helligkeits- und Farbvergleiche fester Stoffe, Farbbestimmungen von Flüssigkeiten

---

[1]) Papierfabrikant **35**, 117 (1937). [2]) Vgl. diese Ztschrft. **95**, 343 (1933). [3]) Americ. Dyestuff Rep. **26**, 62 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3431 (1937). [4]) Monatsschrft. f. Text.-Ind. **52**, 6 (1937).

und festen Körpern in Auf- und Durchsicht, Fluorescenz- und Glanzmessungen durchgeführt werden können. Das Hellige-Panchrometer ermöglicht die Rekonstruktion sämtlicher Farbtöne mit stufenlosen Übergängen und raschem Übergang von Durchsichts- zu Oberflächenfarben.

Über Rohseidenphotometrierung berichtet R. Finlay[1]). Rohseidenfäden werden dadurch auf gleichmäßige Dicke geprüft, daß sie gewickelt und anschließend dicht über einen mit einem Loch versehenen Karton geführt werden, während gleichzeitig die Lichtdurchlässigkeit photometrisch bestimmt wird. Der Photostrom ladet einen Kondensator auf, dessen Endpotential um so größer wird, je kleiner die Fadendicke ist.

Eine Methode zur Identifizierung von Küpenfarbstoffen auf der Faser arbeitet G. Hasse[2]) aus. Die Ausfärbungen von Küpenfarbstoffen werden je nach ihrem Verhalten gegenüber alkalischer Hydrosulfitlösung und konz. Schwefelsäure in vier Gruppen eingeteilt. An Hand einer Tabelle ist dann der zu untersuchende Farbstoff mit wenigen, einfachen Reaktionen zu identifizieren.

Moderne Betrachtungen über die Lichtechtheit und ihre Bewertung stellte Niederhauser[3]) an. Die achtteilige Blauskala der Deutschen Echtheitskommission ist für die subjektive Bewertung verschossener Gelb- und Orangefärbungen auf Wolle nicht geeignet. Besser läßt sich das Ausbleichen mit dem Photocolorimeter (z. B. dem nach R. Toussaint) verfolgen, wobei als Vergleich entweder Weiß (Bariumsulfat oder Magnesiumoxyd) oder ein farbiger Vergleichstyp („Musterkurve") dient. Der zu prüfende Farbstoff muß stets in der Farbtiefe ausgefärbt werden, die bei größter Tonreinheit gleichzeitig die höchste Lichtempfindlichkeit zeigt („mittlerer kritischer Ton"). Wenn Schwarz als 0 und Weiß als 100 bezeichnet wird, liegt dieser Punkt je nach der Nuance zwischen 30 und 50. Für die Belichtung wird das Insolameter nach R. Toussaint und J. Pinte empfohlen, wobei wenig lichtechte Färbungen 250000—500000, echte 1 Million und sehr echte 4 Millionen Luxstunden benötigen. Für exakte wissenschaftliche Messungen ist die Methode der Deutschen Echtheitskommission mit dem Toussaintschen Photocolorimeter vorzuziehen.

Über die Bestimmung der Lichtechtheit von gefärbten Textilien berichtet H. Ris[4]). Der achtstufige Blaumaßstab der Deutschen Echtheitskommission liefert die gleichen Ergebnisse wie der englische Blaumaßstab, so daß eine Vereinbarung der beiden Kommissionen zu erwarten ist. Ferner wird von den Engländern ein Rotmaßstab angegeben. Der sechsstufige amerikanische Blaumaßstab, besonders für

---

[1]) Electronics **9**, 12 u. 66 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1597 (1937). — [2]) Boll. Ass. ital. Chim. tess. colorist. **13**, 18 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 142 (1937). — [3]) Klepzigs Text.-Ztschrft. **39**, 739 (1936). — [4]) Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. **2**, 251 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2027 (1937).

die Belichtung mit Kunstlicht angegeben, weicht in der Stufenfolge vollkommen ab und wird abgelehnt.

Eine Berichtigung: „Objektive Bestimmung von Farbe[1])" und „Farbtoleranzen, ihre Messung und Einteilung bei gefärbten Textilien[2])" bringt R. D. Nutting[3]), der in den genannten Arbeiten gefundenen Fehler an Zahlen und Formeln richtigstellt.

Die Anwendung des Stufenphotometers zur Farbstoffuntersuchung ist Gegenstand einer Arbeit von W. Lesnianski und F. Fabrowicz[4]). Am Naphtholblauschwarz wird gezeigt, wie mit Hilfe des Stufenphotometers von Pulfrich Verunreinigungen in Farbstoffen erkannt und quantitativ bestimmt werden können. Für den untersuchten Farbstoff liegen die Stabilitätsgrenzen in der Kälte bei p_H 3,5—7,1 und für zweistündiges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad zwischen 4,2 und 6,6. In stärker saurem oder alkalischem Medium entsteht, unter Umschlag der rein blauen in eine orangerötliche Färbung, ein rotes Umschlagsprodukt, dessen Menge die Berechnung des Umschlagsgrades erlaubt, wenn die Extinktionskoeffizienten des blauen und des roten Farbstoffes, sowie der zu untersuchenden Lösung bekannt sind.

Eine Methode zur Bestimmung des aktiven Chlors in Bleichlaugen mittels Brechweinsteins gibt Coch[5]) an. Der als Reduktionsmittel zweiwertige Brechweinstein ist als Titrationsmittel zur aktiven Chlorbestimmung sehr geeignet. Der arsenigen Säure gegenüber hat Kaliumantimonyltartrat den Vorteil der leichten Einstellung der Lösung und der Ungiftigkeit. Die Titration selbst wird durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier, wie es bei Verwendung von arseniger Säure üblich ist, ausgeführt. Der Brechweinstein hat aus noch unaufgeklärter Ursache einen um 2% zu hohen Wirkungsgrad, so daß für eingestellte Lösungen die Einwage entsprechend zu verringern ist. Vorteilhaft werden 50 *ccm* des zu untersuchenden Bades vorgelegt und mit einer Lösung von 23,1 *g* Antimonyltartrat in 1 *l* Wasser titriert. Jeder Kubikzentimeter Titrierflüssigkeit entspricht dann 0,1 *g* wirksamem Chlor im Liter.

L. Hänel.

Untersuchung von Zellstoff und Papier. Eine verbesserte volumetrische Bestimmung von α-, β- und γ-Cellulose in Zellstoffen und Papieren gibt H. F. Launer[6]) an. 0,3 *g* zerfasertes Cellulosematerial werden mit 20 *ccm* einer 17,5%igen Natronlauge gut durchfeuchtet, 10 Min. sich selbst überlassen, dann mit 33 *ccm* Wasser versetzt und unter ständigem Rühren 1 Stde. stehen gelassen. Nach Filtration durch einen Goochtiegel wird mit 35 *ccm* Wasser gewaschen und das Filtrat auf 100 *ccm* aufgefüllt. Der Tiegelinhalt wird in 75 *ccm* einer 75%igen Schwefelsäure gelöst, mit 25 *ccm* einer annähernd 1,835 n-Kaliumbichromatlösung versetzt, 10 Min. auf 140—150° erhitzt, mit

[1]) Americ. Dyestuff Rep. **24**, 583 (1935). [2]) Americ. Dyestuff Rep. **25**, 24 (1936). [3]) Americ. Dyestuff Rep. **25**, 630 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2027 (1937). [4]) Melliand Text. Ber. **18**, 91 (1937). [5]) Spinner u. Weber **55**, Nr. 2, S. 7 (1937). [6]) Journ. Res. nat. Bureau of Standards **18**, 333 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 499 (1937).

50 *ccm* Wasser verdünnt und nach Abkühlung auf 60° mit einer Ferroammoniumsulfatlösung titriert, die im Liter 195 *g* des Salzes und 10 *ccm* Schwefelsäure enthält. Zur Bestimmung des β- + γ-Celluloseanteils werden weitere 50 *ccm* des Filtrats mit 5 *ccm* der Bichromatlösung und dann mit 50 *ccm* Schwefelsäure versetzt, erhitzt und wie der erste Teil titriert. Der Rest des Filtrats wird mit 6 n-Schwefelsäure angesäuert, auf 100 *ccm* aufgefüllt und absitzen gelassen. Durch Titration von 50 *ccm* mit der Ferroammoniumsulfatlösung wird der Gehalt an γ-Cellulose ermittelt. Die verbrauchten Kubikzentimeter der Bichromatlösung für jede Celluloseart, dividiert durch die insgesamt verbrauchten Kubikzentimeter, × 100 geben die Prozentzahlen. Zur Errechnung der Gesamtcellulose des Musters muß dieses auf 1—2 *mg* genau gewogen sein. 1 *ccm* einer 1,835 n-Bichromatlösung oxydiert 0,0124 *g* Cellulose. Es ist nicht ratsam, die Lösung bei Fällung der β-Cellulose zu erhitzen, da sonst die erhaltenen Werte zu niedrig sind.

Eine neue Methode zur Beurteilung der Reinheit von Cellulosepräparaten (Bestimmung der Durchsichtigkeit und Farbe schwefelsaurer Celluloselösungen mit Hilfe des Photoelements) geben A. Sakoschtschikow und D. Tumarkin[1]) an. Alle Pflanzenfasern enthalten morphologisch isolierte Teilchen, die chemisch von Cellulose verschieden sind und in der Faser stets eine Querrichtung zur Längsachse einnehmen (Elemente der Querstruktur: EQS). Beim Lösen der Cellulose in Schwefelsäure oder in organischen Lösungsmitteln rufen sie Trübungen hervor. Die suspendierten Teilchen lassen sich aus den Lösungen entweder durch Zentrifugieren oder nach der Pseudoextraktionsmethode entfernen. Bei der normalen Aufarbeitung der Cellulosefasern gelingt die restlose Entfernung der Fremdkörper nicht. Zur Bestimmung des Trübungsgrades wurde ein einfaches Photoelement konstruiert, mit dessen Hilfe gleichzeitig die Helligkeit bestimmt wird, welche indirekt die „Weiße" der Cellulose kennzeichnet und durch einen „Index der Weiße" ausgedrückt wird. Die Trübungen der Nitro- und Acetylcellulose stehen in direkter Beziehung zur Durchsichtigkeit der verwendeten Ausgangscellulose. Die Bestimmung der Durchsichtigkeit kann deshalb zur Ermittlung der EQS-Werte in Faserstoffen dienen. Eine umgekehrte Beziehung besteht zwischen dem Index der Weiße der gereinigten Linter und dem Fettgehalt einerseits und eine direkte Proportionalität zwischen der Durchsichtigkeit und der Benetzungsfähigkeit andererseits. Amerikanische Lintermuster höchster Reinheit haben einen Index bis zu 99,6%, die besten russischen Erzeugnisse einen solchen von 98,3%.

Eine Bestimmung des relativen Feuchtigkeitsgehaltes von Papierbahnen oder dgl. läßt S. H. Hartmann[2]) patentrechtlich schützen. Die zu untersuchende Papierbahn oder ähnliches Material wird in Stücke geeigneter Größe zerteilt und dann in gleicher

[1]) Ind. organ. Chem. (russ.) **2**, 404 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3089 (1937). — [2]) N. P. 57508; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3092 (1937).

Weise wie körnige Stoffe ungeordnet in einen Meßbehälter, Meßkanal oder dergleichen gefüllt und als Dielektrikum zwischen die Platten eines Kondensators gebracht. Durch den Gehalt an Feuchtigkeit wird wie bei körnigem Material eine entsprechende Änderung der Kapazität hervorgerufen.

Mikrographie. Die „Fibre-Length-Methode" und ihre Anwendung erörtert A. Albarranc[1]). Der Fibre-Weight-Length-Methode nach G. K. Spence und C. Krauß[2]) ist gegenüber den anderen Methoden der einfachen Auszählung der verschiedenen Faserarten im Papier infolge ihrer größeren Zuverlässigkeit der Vorzug zu geben.

Die Untersuchung und Auswahl der Holzzellstoffe macht V. Gruenman[3]) zum Gegenstand einer Arbeit. Es wird die Wichtigkeit der chemischen Analyse und der Beobachtung des Verhaltens von Zellstoffen bei der Mahlung erörtert, da der Einfluß des Kochverfahrens und die Herkunft des Holzes von entscheidendem Einfluß auf die Güte des gebildeten Zellstoffes sind. Bestimmt werden zur Qualitätsprüfung die α-, β- und γ-Cellulose, der Pentosegehalt, die Kupferzahl und die Viscosität. Bei der Hydratation von Baumwolle und Zellstoffen mit 96^0_0 α-Cellulose ergeben sich infolge der ähnlichen chemischen Zusammensetzung Schwierigkeiten. Durch Versuche mit gebleichten Nadelholzzellstoffen mit $96—86^0_0$ α-Cellulose und Schopper-Riegler-Graden von 42—65 werden die Zusammenhänge zwischen chemischer Analyse und Mahlbarkeit bestätigt.

Über eine neue Methode zur Unterscheidung von gebleichtem und ungebleichtem Holzzellstoff berichtet O. Singer[4]). Es werden Farbreaktionen zur Unterscheidung von Schliff, gebleichtem und ungebleichtem Papierzellstoff angegeben. Mit Malachitgrün angefärbte Proben werden gewaschen und mit Zinkchlorid-Jod-Lösungen behandelt: Schliff und ungebleichter Zellstoff werden nun grün, gebleichter blau gefärbt. Sind die Stoffe nur teilweise gebleicht, so empfiehlt es sich, nach der Malachitgrünfärbung mit Jod-Jodkalium-Lösung und dann erst mit Zinkchlorid-Jod-Lösung zu färben: hierbei wird gebleichter Zellstoff blau, ungebleichter und Schliff werden gelbgrün: halbgebleichte Stoffe zeigen Übergänge von Gelbgrün nach Blau. Malachitgrün — Jod-Jodkalium-Lösung allein färben gebleichte Ware grau bis hellbraun, ungebleichte gelbgrün. Nach Ansicht des Verfassers gestatten diese Methoden auch eine quantitative Schätzung.

Die Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen einiger Papierprüfungsinstrumente erörtert R. A. Ainslie[5]). Die Bedeutung der Feuchtigkeit für den Ausfall von Messungen zur Qualitätsbestimmung von Papier wird eingehend erörtert. Ferner werden kritisch besprochen: Die Papierwaage, der Dickenmesser, der Feuchtig-

[1]) Papier (Paris) **40**, 39 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3571 (1937). — [2]) Paper Testing Methods 1929. — [3]) Papier (Paris) **40**, 47 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3429 (1937). [4]) Papierfabrikant **35**, 23 (1937). [5]) Paper Maker Brit. Paper Trade Journ. Techn. Suppl. **93**, Nr. 2, S. 26 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3246 (1937).

keits- und Dehnungsprüfer, der Berstdruckprüfer, der Einreißfestigkeitsprüfer nach Elmendorf und der Luftdurchlässigkeitsprüfer.

Neue optische Instrumente für die Papier- und Faserprüfung beschreibt O. Neese[1]). Infolge des geringen Unterscheidungsvermögens der Netzhaut (nur 1—2%) ist die übliche Messung des Weißgehaltes von Papier mit dem Kugelreflektometer nur sehr ungenau. Bei dem elektrischen Weißgehaltsmeßgerät (Leukometer), das von Zeiss gemeinsam mit dem Papiertechnischen Institut Skoyen bei Oslo entwickelt worden ist, werden daher lichtelektrische Zellen verwendet. Zwei Zellen, entsprechend dem Prüfling und einem Standard, sind in einer Art Brückenschaltung gegeneinander geschaltet; der auftretende Strom wird mit einem Wulffschen Elektrometer gemessen. Da die spektrale Empfindlichkeit dieser Zellen von der des Auges etwas verschieden ist, werden Überführungskoeffizienten ermittelt, die es erlauben, die sehr genau meßbaren energetischen Größen in visuelle Größen umzurechnen. Ferner wird beschrieben: Eine Durchflußkammer mit veränderlicher Schichtdicke zur laufenden Prüfung von Holländermassen in bezug auf Mahlgrad und Stoffzusammensetzung, ein Kameramikroskop (Ultraphot), das die mikroskopische Beobachtung, Mikrophotographie und Mikrokinematographie bei verschiedenen Beleuchtungsarten und auch im polarisierten Licht erlaubt, sowie eine spektroskopische Apparatur, welche die qualitative und quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Metall ermöglicht (Spektrumprojektor bzw. Spektrallinienphotometer).

Über die Kontrolle der aktuellen Acidität, besonders der Sulfitkochung berichtet J. E. Giller[2]). Ist p_HA der Säureindex, d. h. der negative Logarithmus der Dissoziationskonstante, C_2 die Bisulfitkonzentration und C_1 die Konzentration an freier schwefliger Säure, so ist die aktuelle Acidität $p_H = p_HA + \log C_2/C_1$. Der p_H-Wert ist also abhängig vom Verhältnis freies Schwefeldioxyd : Bisulfit : der p_H-Wert nimmt zu mit dem Bisulfitgehalt und sinkt mit dem Gehalt an freiem Schwefeldioxyd. Zur Bestimmung des p_H-Wertes muß der Gehalt an Gesamt- und gebundenem Schwefeldioxyd ermittelt werden. Hat man z. B. durch Titration mit 0,1 n-Natronlauge für die zu untersuchende Lösung 4,0% Gesamt-, 2,97% freies und 1,03% gebundenes Schwefeldioxyd sowie 0,9% CaO ermittelt, so besteht die Säure aus 1,94% freiem und 2,06% in Bisulfit gebundenem Schwefeldioxyd. In Molkonzentrationen hätte man 0,645 n-Bisulfit und 0,607 n-freies Schwefeldioxyd. Nach $H = K_{HA} \cdot C_1/C_2$ (K_H = Dissoziationskonstante) errechnet sich für H der Wert $1{,}62\ 10^{-2}$ und für p_H der Wert 1,79.

Eine Schnellmethode der Harzterpentinanalyse geben N.W. Tuchowitzki, A. L. Pirjatinski und G. D. Atamantschukow[3]) an. Verwendet man eine Apparatur, bestehend aus einem weit-

[1]) Angew. Chem. **50**, 419 (1937). — [2]) Papier-Ind. (russ.) **15**, 16 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3739 (1937). — [3]) Holzchem. Ind. (russ.) **5**, Nr. 6 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1566 (1937).

halsigen Kolben, in dessen Hals sich eine Silber-Drahtnetzpatrone mit 75—100 Maschen *qcm* befindet, einem Rückflußkühler und einer graduierten Vorlage, die mittels Knierohrs an den Kühler angeschlossen ist. Zur Ausführung der Bestimmung werden in den Kolben 150 *ccm* Terpentinöl (Siedepkt. bis 170°) und in die Patrone 50—60 *g* Harz gefüllt. Nun wird so destilliert, daß aus dem Kühlrohr je Sekunde 2—3 Tropfen Kondensat fallen. Der Wassergehalt läßt sich aus dem Volumen des Kondensats errechnen. Der entharzte Rückstand der Patrone wird bei 105—110° getrocknet und der Schmutzgehalt durch Wägen bestimmt. Der Kolophoniumgehalt wird erhalten durch Umspülen der Harzlösung in einen Meßkolben (250—300 *ccm*), Auffüllen bis zur Marke und Titrieren mit 0,5 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein oder Alkaliblau 6. Das Ergebnis ist wegen der Gegenwart von flüchtigen Säuren (0,01 *g g*) etwas zu hoch. Der Terpentinölgehalt ergibt sich aus der Differenz.

Ebenfalls über eine neue Methode der Harzterpentinanalyse berichten A. Skrygan und I. Jeserski[1]). Die Wasser-, Kolophonium- und Terpentinölbestimmung wird in einer ähnlichen Apparatur, wie sie von W. Tuchowitzki, A. L. Pirjatinski und G. D. Atamanschukow[2]) angegeben worden ist, vorgenommen. Die Destillation erfolgt im Wasserdampf. Der Kolophoniumgehalt wird im Rückstand gewogen. Die Terpentinölmenge ergibt sich aus dem Destillat nach Abzug der als Lösungsmittel verwendeten Menge.

Eine Methode zur Ligninbestimmung in mit Sulfitzellstoffablauge verunreinigtem Wasser geben I. I. Stakelberg und T. I. Wechotko[3]) an. 250—300 *ccm* des zu untersuchenden Wassers werden auf 50 *ccm* eingeengt, mit 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt und 10 Min. gekocht. Das ausgefallene Lignin wird bei 105° getrocknet und dann gewogen.

Über Glanzmessung mit Photozellen berichtet A. Klughardt[4]). Die Anwendung der objektiven Photometrie mit Sperrschichtzellen zur Glanzmessung wird physikalisch und mathematisch erörtert und die Verschiedenheit von der subjektiven Methode mit dem Pulfrichphotometer behandelt. L. Hänel.

Eine Schnellprüfmethode bei Korrosionsuntersuchungen wird von W. Palmaer[5]) zusammenfassend angegeben. Sie beruht auf der vom Verfasser[6]) vertretenen Theorie der Korrosion auf Grund der Wirkung von Lokalelementen. Die Gültigkeit dieser Theorie wird durch Prüfung der Rostgeschwindigkeit des Eisens erneut geprüft. L. Hänel.

Über die neuen Farbmessungen auf genormter Grundlage schreibt M. Richter[7]). Das Normblatt DIN 5033, das durch Zusammenarbeit

[1]) Holzchem. Ind. (russ.) **5**, Nr. 9 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1566 (1937). — [2]) a. a. O. — [3]) Chem. Journ., Ser. B, angew. Chem. (russ.) **9**, 1153 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2300 (1937). — [4]) Papierfabrikant **34**, 409 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1328 (1937). — [5]) Tekn. Tidskr. **67**, Kemi 9 und 17 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 134 (1937). — [6]) Korros. u. Metallschutz **12**, 139 (1936). — [7]) Melliand Text. Ber. **17**, 938 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1797 (1937).

der deutschen Industrie und der Deutschen Lichttechnischen Gesellschaft entstanden ist, unterscheidet zur Bestimmung der Lichtmaßzahlen zwischen dem Spektral-, dem Gleichheits- und dem Helligkeitsverfahren. Es setzt für nicht selbstleuchtende Flächen Normalbeleuchtungen fest und klärt die Kennzahlen, durch die man den Farbeindruck beschreiben will. L. Hänel.

Gasuntersuchungsmethoden. Eine Totalanalyse für technische Kohlenwasserstoffgase mit Hilfe der Desorptionsmethode haben K. Peters und W. Lohmar[1]) ausgearbeitet. Für die Analyse eines Kohlenwasserstoffgemisches durch Desorption im Vakuum werden 40—50 *ccm* kondensierbares Gas angewendet, doch sind bei weniger komplizierten Gemischen auch bereits mit 5—15 *ccm* Gas schon Desorptionsanalysen ausführbar. In den meisten Fällen sind außer den Kohlenwasserstoffen, die der Desorptionsanalyse zugeführt werden, noch andere Gase vorhanden, die vorher abgetrennt werden müssen, wobei eine solche Menge des Gasgemisches verwendet wird, daß die für die Desorption erforderliche Menge an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen zurückbleibt. Der Analysengang ist in der auf S. 63 zusammengestellten Tafel wiedergegeben. Insgesamt werden unter den oben genannten Gasen nachgewiesen Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Neon, Helium, Methan, Äthan, Propan, Butan, Pentan, Hexan, Äthylen, Propylen, Butylen, Penten, Hexen sowie die Summe der flüssigen Kohlenwasserstoffe. Als Beispiel für die Anwendbarkeit der Desorptionsmethode werden die Analysen von Koksofengasproben angeführt, die von einem Betrieb mit Stillscher Innenabsaugung stammen. An Hand der Ergebnisse dieser Desorptionsanalysen wird ferner auf Fehlerquellen der sogenannten technischen Gasanalyse hingewiesen. Bei Abwesenheit einzelner Gasbestandteile ist der Gang der Analyse einfacher. Der quantitative Nachweis geringer Mengen Wasserstoff neben viel Kohlenwasserstoffen einerseits und geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen neben viel Wasserstoff andererseits wird ebenfalls eingehend beschrieben.

Für die Bestimmung der Zusammensetzung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Schwelgasen haben A. I. Jushilin und W. B. Dobrohworskaja[2]) folgenden Analysengang durchgeführt. Nacheinander wird Acetylen mit Quecksilberjodidlösung, Butylen in 64%iger Schwefelsäure, Propylen in 84%iger Schwefelsäure und Äthylen in 4%igem Oleum absorbiert.

Eine Methode zur analytischen Bestimmung der Inhaltsstoffe von Kokereigas, insbesondere der Kohlenwasserstoffe, die sich an das von W. J. Podbielniak[3]) entwickelte Verfahren anlehnt, hat W. J. Gooderham[4]) ausführlich beschrieben. Infolge der hohen Konzentration an Methan im Kokereigas, die die Destillationsdauer

[1]) Brennstoffchemie **18**, 41 (1937). — [2]) Chem. d. festen Brennstoffe (russ.) **6**, 953 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1340 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **98**, 275 (1934). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 26 T (1937).

Durchführung des Analysenganges.

Behandlung	Wenn im Gas enthalten ist			
	Schwefelwasserstoff	Kohlendioxyd	Acetylen	Weder Schwefelwasserstoff noch Kohlendioxyd noch Acetylen
A	Waschen mit schwefelsaurer Kupfersulfatlösung			
B	Waschen mit 33%iger Kalilauge			
C	Waschen mit alkalischer Quecksilbercyanidlösung			
D	Ausfrieren mit flüssiger Luft und Abpumpen			
	Der im Vakuum bei —185° nicht flüchtige Anteil wird nach E weiter behandelt		Der bei —185° flüchtige Anteil wird abgepumpt und normal analysiert auf O_2, H_2, CO, CH_4, C_2H_4, N_2 und Edelgase	
E	Kondensat erwärmen bis auf —80° (Kohlensäureschnee-Bad)			
	Flüchtig ist: reines Kohlenwasserstoffgemisch. Es wird wie folgt weiter behandelt:		Ausgefroren bleiben H_2O, C_6H_6, flüssige Kohlenwasserstoffe, organische Schwefelverbindungen	
	→ Wenn im Kohlenwasserstoffgemisch enthalten sind			
	Ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe		Nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe	Nur gesättigte Kohlenwasserstoffe
F	Abpumpen der Kohlenwasserstoffe in eine Bürette			
G	Probe teilen für zwei getrennte Desorptionsanalysen			
	1. Teilprobe	2. Teilprobe		
H	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe entfernen		I Ungesättigte Kohlenwasserstoffe hydrieren	
K	Gesättigte Kohlenwasserstoffe adsorbieren			
L	Im Vakuum fraktioniert desorbieren			

wesentlich verlängern würde, gestaltet der Verfasser die Probenahme so, daß während derselben das Methan in weitgehendem Maße gasförmig bleibt, während alle anderen Kohlenwasserstoffe in der Kolonne verbleiben. Dies wird dadurch erreicht, daß das aus dem Kokereigas verflüssigte Methan das Gas von Kohlenwasserstoffen teilweise auch im Gegenstrom freiwäscht. Die Tieftemperatur-Fraktionierkolonne, die in allen Einzelheiten beschrieben ist, besteht hauptsächlich aus einer Duftonspirale, die gegen Temperatureinflüsse durch einen Vakuummantel geschützt ist. Der obere Teil der Kolonne ist von einem Puffergefäß umgeben, in welches Wasserstoff von verschiedenem Druck eingefüllt werden kann, um den Rückfluß zu regeln. Ein Druckregler gestattet, einen gleichbleibenden Destillationsdruck einzustellen, und ersetzt das von Podbielniak entworfene, elektrisch überwachte Ventil. Die fraktioniert destillierten Gase werden in Behälter geleitet. Den Verlauf der Destillation verfolgt der Verfasser durch einfache Druck- und Siedepunktsablesungen. Die Fraktionierkurven sind nach seinen Angaben sehr undurchsichtig. Daher können nur zusätzliche Gasanalysen einwandfreie Ergebnisse liefern. Die über 25° siedenden Kohlenwasserstoffe verbleiben in der Kolonne und werden durch Wägung bestimmt.

Einige Zahlenwerte von Kokereigasanalysen, die von verschiedenen Gesichtspunkten aus besprochen werden, geben Aufschluß über die Genauigkeit des eingeschlagenen Weges. Die Methode erfaßt: Acetylen, Äthylen, Propylen und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, überdies Benzol, Toluol und Xylole. An Hand weiterer Analysenwerte ist deren Übereinstimmung für Olefine nach der gewöhnlichen gasanalytischen Methode mit der von Gooderham ausgearbeiteten zu erkennen. Die Anwesenheit von Butadien, Butanen, Äthyl- und Dimethyl-äthylenen, auch Cyclopentadien konnte Gooderham wohl erkennen, doch genügte nach seinen Angaben die Menge der angewendeten Gasprobe nicht zur größenordnungsmäßigen Festlegung. Mercaptane, Cyan, Schwefelkohlenstoffverbindungen, Amine usw. sind ebenfalls nach dieser Methode bestimmbar.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der Bestimmung konjugierter Diolefine im Kokereigas durch geschmolzenes Maleinsäureanhydrid. Ein gemessenes Gasvolumen wird durch auf —78° C abgekühltes Toluol geleitet; darauf werden das Toluol und die Kondensate destilliert und in zwei Fraktionen zerlegt, und zwar eine bis + 20° C (gasförmig), die andere von 20° bis 80° C (flüssig) [Destillationsdruck 760 *mm*].

Die bis 20° erhaltene Fraktion enthält hauptsächlich Butadien, während in der flüssigen Fraktion Isopren, Pentadien und Cyclopentadien sowie Dimethylpentadien enthalten sein können. Das Gas sowohl als auch die flüssige Fraktion werden in einem von Gooderham konstruierten und genau beschriebenen Apparat bei einer Temperatur von 100° C mit geschmolzenem Maleinsäureanhydrid analysiert. Gooderham untersuchte sowohl synthetische Gemische als auch natürliche Kokereigase; die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung. Im Kokereigas wurden 0,0452% bzw. 0,0458% Butadien und an Diolefinen, die zwischen 20° und 80° sieden, 0,0603 bzw. 0,0601% gefunden. Aufschlußreich sind

auch die Angaben über den Gehalt an Butadien und höheren, konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Diolefinen in dem Gas von Kokereiöfen verschiedener Typen.

Für die genaue Untersuchung von Naturgasen hat D. S. Sneigr[1]) auf folgende Methoden hingewiesen. Im Ausgangsgas wird zunächst Kohlendioxyd in der üblichen Weise mit Kalilauge bestimmt. Für die Sauerstoffbestimmung wird eine weitere Teilprobe des Gases durch Aceton durchgeleitet und dieses sowie eine Probe von reinem Aceton mit gefiltertem ultravioletten Licht behandelt. Die Zeitdauer bis zum Übergang der blauen Fluorescenzfarbe der Acetonprobe, die mit dem Gas in Berührung steht, in die Grünfärbung des reinen Acetons ist abhängig von dem Sauerstoffgehalt des Gases. Für die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wird das von Kohlendioxyd und Wasserdampf befreite Gas verflüssigt und fraktioniert verdampft. Der Stickstoffgehalt des Gases, der mit dem Methan zusammen verdampft, wird in diesem interferometrisch gemessen.

Für die Bestimmung von Gasolindämpfen in Gasen wird nach einem Patent der Standard Oil Co. of California[2]) das Gas bei -42^0 durch verflüssigtes Butan geleitet. In diesem sind die Pentane und schwereren Anteile löslich. Nach Absperren der Gaszufuhr wird die Lösung auf 0^0 erwärmt und die Menge der gelösten Kohlenwasserstoffe aus dem Flüssigkeitsvolumen sowie dem Gasdruck ermittelt.

Ein von V. Beneš[3]) konstruiertes Gerät zur Bestimmung geringer Mengen brennbarer Gase in Grubenluft beruht auf folgendem Prinzip. Die Luft wird zunächst bei 120^0 durch einen Palladiumasbest-Katalysator geleitet, an dem Wasserstoff und Kohlenoxyd quantitativ verbrannt werden. Die verbleibenden Kohlenwasserstoffe werden anschließend in einem elektrisch geheizten Ofen in glühenden Platin-Capillarröhrchen oxydiert.

Zur Bestimmung der Beimischung von Acetylen zu flüssigem Sauerstoff haben L. M. Iolsson, I. I. Strishewski und A. B. Bergelsson[4]) die Methode von W. S. Tschernjak und I. I. Strishewski[5]) wie folgt abgeändert. Man läßt 5 *l* flüssigen Sauerstoff bis auf ein Restvolumen von 100 *ccm* verdunsten. Der Rest wird langsam in einem Untersuchungsgerät verdampft; das Gas wird durch drei hintereinander geschaltete Frittenwaschflaschen geleitet, die Kalium-Quecksilberjodidlösung als Absorptionsmittel enthalten. Der gebildete Acetylen-Quecksilberniederschlag wird abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen und in 30 *ccm* verdünnter Salpetersäure (1:3) unter Aufkochen gelöst; in der Lösung wird das Quecksilber mit 0,01 n-Ammoniumrhodanidlösung nach Volhard titriert. Die Dauer einer Bestimmung wird zu 40—45 Min., die

[1]) Oil Weekly **82**, Nr. 10, S. 29 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2310 (1937). — [2]) A. P. 2055628; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1863 (1937). — [3]) Chem. Obzor **11**, 218 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1856 (1937). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 952 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1738 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **114**, 445 (1938).

untere Erfassungsgrenze zu 0,1 *ccm* Acetylen in 5 *l* flüssigem Sauerstoff und die Fehlergrenze zu 0,01 *ccm* Acetylen angegeben.

Für die Untersuchung von Verbrennungsabgasen, insbesondere von Brennkraftmaschinen, hat sich die Doherty Research Co.[1]) ein Verfahren folgender Art schützen lassen. Ein abgemessenes Volumen der Abgase wird mit Luft in einem bestimmten Verhältnis gemischt. Das Gasgemisch wird in einem Verbrennungsraum an einem elektrisch geheizten Draht, dessen Oberfläche katalytisch wirksam ist, vorbeigeleitet; an einem zweiten Draht dieser Art wird in gleicher Weise Luft vorbeigeführt. Die Verbrennungswärme durch Oxydation der unverbrannten Restgase führt bei dem ersten der beiden Drähte zu einer Temperatursteigerung und dadurch zu einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, die mittels der Wheatstoneschen Brückenschaltung und eines Galvanometers gemessen wird. H. Brückner.

Untersuchungsmethoden für feste Brennstoffe. Für die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Kohlen nach Durchführung des Kjeldahlaufschlusses hat T. M. Slobodskaja[2]) folgende Methode empfohlen. Zu der mit Natronlauge gegen Methylrot neutralisierten schwefelsauren Ammoniumsulfatlösung wird frisch neutralisiertes Formalin zugegeben und die durch die Umsetzung des letzteren zu Hexamethylentetramin freigewordene Schwefelsäure mit 0,1 n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator volumetrisch bestimmt. Die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den nach der üblichen Methode erhaltenen Werten wird als sehr gut bezeichnet.

Der Phosphor der Steinkohlen, der bei Ruhrkohlen etwa 0,001—0,1% beträgt, liegt nach W. Demann und W. Ter-Nedden[3]) praktisch vollständig in anorganischer Bindung als Phosphat vor. Im allgemeinen steigt der Phosphorgehalt mit zunehmendem Mineralgehalt der Kohlen an. Es besteht daher die Möglichkeit, den Phosphorgehalt eines Kokses durch verhältnismäßig einfache Mittel, wie durch Senken des Aschegehaltes der Kohle bzw. durch Aussieben des Fusits zu vermindern. Bei der Verkokung verbleibt das Phosphat unverändert in der Kokssubstanz, da eine Verkokungstemperatur von 1200° noch nicht genügt, es zu reduzieren. Die Bestimmung des Phosphatgehaltes in der Asche wird nach den bekannten Methoden durchgeführt.

Die geeignetste Methode zur Bestimmung des Bitumengehaltes von Moskauer Braunkohle ist nach einer Mitteilung von J. W. Woitowa[4]) deren erschöpfende Extraktion mit Benzol unter 50 Atm. Druck. Bei normalem Druck werden wesentlich niedrigere Extraktausbeuten erhalten; die Anwendung von Alkohol-Benzolgemischen hat den Nachteil, daß durch diese auch die Humusstoffe herausgelöst werden.

[1]) A. P. 2057246; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1863 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 600 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 506 (1937). — [3]) Techn. Mitt. Krupp **4**, 1 (1936). — [4]) Chem. d. festen Brennstoffe (russ.) **7**, 323 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1340 (1937).

Eine Prüfung verschiedener Versuchsbedingungen in ihrer Auswirkung auf die Ergebnisse bei der Bestimmung der Zerreiblichkeit von Kohle mit Hilfe der Kugelmühle hat C. G. Black[1]) vorgenommen. Einzelheiten über die Versuchsergebnisse sind in der Originalarbeit einzusehen.

Die Möglichkeit der Aschenbestimmung von Vergasungsrohstoffen, insbesondere von Braunkohle und von Braunkohlenkoks, hat A. Jäppelt[2]) erörtert. Die Auswertung von Vergasungsbilanzen, bei denen die Aschengehalte der Ausgangsstoffe sowie des Vergasungsrückstandes nach der Normvorschrift durchgeführt worden waren, führte zu Unstimmigkeiten. Es wird stets weniger Vergasungsrückstand gefunden, als nach dem Aschengehalt der vergasten Kohle zu erwarten wäre. Der Verfasser hat nun eine neue Methode zur Bestimmung des Aschengehaltes von Brennstoffen ausgearbeitet. Die Veraschung der Brennstoffe wird danach unter Bedingungen durchgeführt, die denen der Vergasung im Betrieb möglichst angeglichen sind. Es wird die Veraschung entweder mit überhitztem Wasserdampf oder mit Luft vorgenommen, die bei der gewünschten Temperatur an Feuchtigkeit gesättigt wurde. Die zu veraschende Probe befindet sich in einem Veraschungsschiffchen, das in einem etwas schräg gestellten Quarzrohr in einem elektrischen Ofen auf 720° erhitzt wird. Die Veraschung ist nach 2 Stdn. beendet. Bei teerfreien Kohlen können hinter das Quarzrohr Vorlagen zur Bestimmung des flüchtigen Schwefels und des als Ammoniak entweichenden Stickstoffes angeschlossen werden. Ein Vergleich dieser neuen Bestimmungsmethode mit der Veraschung nach der Normvorschrift ergab bei den Vergasungsrohstoffen Unterschiede bis zu 5,6% und bei den Vergasungsrückständen bis zu 7,3%, um die die nach dem neuen Verfahren erhaltenen Aschenwerte geringer waren. Die Ergebnisse der beiden Verfahren sind im allgemeinen um so verschiedener, je größer der Schwefelgehalt der zu untersuchenden Stoffe ist. Die Vergasungsbilanzen, bei denen die Aschenbestimmungen für Ausgangsstoffe und Vergasungsrückstände nach dem neuen Verfahren bestimmt wurden, genügten den gestellten Anforderungen.

Auf die Wichtigkeit der Einhaltung eines Temperaturbereiches von 700–800° bei der Veraschung von Stein- und Braunkohlen hat M. Vukadinović[3]) hingewiesen. Bei höheren Temperaturen werden infolge der Flüchtigkeit einzelner Aschebestandteile zu niedrige Werte erhalten.

Eine Mitteilung über die Schmelzbarkeit von Kohlenasche wurde von J. J. Brennan, D. F. Mitchell, F. P. Tierney und W. C. Thompson[4]) veröffentlicht. Es wurden zehn Aschenproben zu Kegeln geformt; ihr Verhalten bei verschiedenen Temperaturen wurde nun photographiert. Bis auf zwei Proben ist gute Übereinstimmung mit den Unter-

[1]) Trans. Americ. Inst. Min. Metallurg. Eng. **119**, 330 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1340 (1937). — [2]) Braunkohle **35**, 783 (1936). — [3]) Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie **7**, 35 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3436 (1937). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 106 (1937).

suchungsergebnissen des Bureau of Mines für die gleichen Aschen aus dem Jahre 1930 festzustellen. Die Abweichungen erklären sich aus der Definition für den Schmelzpunkt, wonach dieser als die Temperatur des Zusammenschmelzens des Kegels zu einer Perle festgelegt wurde. Es scheint eine allgemeine Beziehung zu bestehen zwischen der Erweichungstemperatur und der Klinkerbildung auf dem Rost, doch ist es praktisch unmöglich, das Verhalten von Aschen in Kohlen vorauszusehen, deren Erweichungstemperatur zwischen 1275° und 1585° C liegt.

Die weiteren Untersuchungen wurden mit der schneller arbeitenden elektrischen Methode von De Graaf durchgeführt. Hierbei wird die Aschenprobe auf einem Platinblech, das in einem Stromkreis liegt, zum Schmelzen gebracht. Das Platinblech befindet sich in einer Kammer, die mit einem Fenster versehen ist, so daß die Veränderungen der Aschenprobe während der Erhitzung beobachtet werden können. Es besteht weiter die Möglichkeit, die Atmosphäre in der Kammer zu regeln. Ein bestimmter Teil der feingepulverten Aschenprobe wird mit Glycerin gemischt und auf das Platinblech gebracht. Das Glycerin verdampft bei niedriger Temperatur und es hinterbleibt eine gleichmäßige Ascheschicht, die in inniger Berührung mit dem Platinblech steht. Nur so ist es möglich, wiederholbare Werte zu erzielen. Der Apparat wurde dann noch so umgebaut, daß photographische Aufnahmen der Aschenproben während der ganzen Untersuchung durchgeführt werden konnten.

Die photographischen Aufnahmen zeigen das verschiedene Verhalten von Aschen verschiedener Kohlen innerhalb des Schmelzbereiches. Es kamen zwei Aschen von bituminösen Kohlen zur Untersuchung, aus dem gleichen Gebiet zwei Aschen von halbbituminösen Kohlen und zwei Aschen von bituminösen Kohlen aus einem anderen Revier. Hierbei ergaben sich folgende Feststellungen: 1. Aschen von verschiedenen Kohlen zeigen nicht die gleichen fortschreitenden Veränderungen innerhalb des Schmelzbereiches, 2. für die charakteristischen Versuchspunkte, wie Anfangserweichungs-, Erweichungs- und Fließpunkt, wird weitestgehende Ergänzung durch die photographischen Aufnahmen erzielt. Für die Kennzeichnung des Schmelzbereiches aus den Aufnahmen ist als Anfangserweichungspunkt die Temperatur festgelegt worden, bei der das erste sichtbare Zusammenfließen der Aschenteilchen festzustellen ist, und als Endpunkt die Temperatur, bei welcher die Asche sich zu Perlen formt.

Die Bedingungen für die Auswahl einer Standardmethode zur Bestimmung des Schmelzverhaltens von Kohlenaschen hat G. Dolgow[1]) besprochen. Die an diese Standardmethode zu stellenden Anforderungen sind: Es muß möglich sein, die Atmosphäre während des Schmelzens reduzierend zu halten, da hierdurch die Schmelztemperatur stark beeinflußt wird. Wichtig ist ferner eine Beobachtung des äußeren Aussehens der Asche während des Schmelzens sowie die Bestimmung der Gasdurchlässigkeit im geschmolzenen Zustand.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1017 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1856 (1937).

In einer Stellungnahme zu der eben besprochenen Arbeit von G. Dolgow weist J. A. Galilejewa[1]) darauf hin, daß die gebräuchlichen Laboratoriumsmethoden diesen Anforderungen in genügendem Maße entsprechen. Wichtig ist jedoch ferner eine Methode zur Bestimmung des Verhaltens der Aschen von Kohlen für Staubfeuerungen. Bei diesen erfolgt infolge der hohen Verbrennungstemperatur von etwa 1600° in jedem Falle ein vollständiges Schmelzen der Asche. Von Interesse ist daher für diese Verhältnisse die Bestimmung der Erstarrung der flüssigen Schlacke.

Für die Bestimmung der Schmelztemperatur von Kohlenaschen wurde von M. P. Lonskaja[2]) ein Ofen mit Gasheizung gebaut, der in bezug auf die Ermittlung des Schmelzverhaltens dem von K. Bunte und K. Baum[3]) angewendeten Prinzip des Taststabes ähnelt. Für die Beurteilung der Kohleaschen werden folgende Unterteilungen vorgeschlagen:

Art des Schmelzens	Erweichungsbeginn	Fließbeginn	Volles Schmelzen	Schmelzbereich
Leicht schmelzbare Asche	1050—1090°	1100—1150°	1130—1200°	25—60°
Mittelleicht schmelzbare Asche . . .	1060 1100°	1150—1180°	1225 1300°	80 -100°
Schwer schmelzbare Asche	1125—1200°	—	1325—1400°	100—160°

H. Brückner.

Agrikulturchemie. Bodenkunde. Bestimmung der Bodenreaktion und des Kalkzustandes. S. Mattson und Y. Gustafsson[4]) berichten über Untersuchungen über die Neutralsalzreaktion in Beziehung zum Austauschneutralitätspunkt, der Sättigung und der Verbindungskapazität eines Bodens. Oberhalb des isoelektrischen Punktes einer Bodensuspension werden mehr Kationen in Gegenwart eines Neutralsalzes gebunden als unter Ausschluß dieses Salzes. Unterhalb des isoelektrischen Punktes überwiegt die Anionenadsorption und der Boden bindet mehr Anionen als in Abwesenheit des Neutralsalzes.

Bei Titration eines Bodens mit Base und Säure, und zwar einmal in Wasser und zum anderen in einer Neutralsalzaufschlämmung, ergeben sich zwei Kurven, die sich im Punkte der Austauschneutralität schneiden.

C. S. Piper[5]) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des austauschfähigen Wasserstoffs in Böden.

Bei einem Vergleich der Methode von R. K. Schofield und der Methode von J. A. Prescott und C. G. Stephens zur Bestimmung des

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1019 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1857 (1937). — [2]) Chem. d. festen Brennstoffe (russ.) **7**, 972 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3750 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **88**, 476 (1932). — [4]) Lantbruks-Högskolans Ann. **2**, 135 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2598 (1936). — [5]) Commonwealth Australia, Council sci. ind. Res. **9**, 113 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2601 (1936).

Kalkbedürfnisses wurde von C. S. Piper und C. G. Stephens[1]) festgestellt, daß für die Methode Schofield höhere Werte erhalten wurden. Der Vergleichsfaktor war 0,986.

W. F. Mc George[2]) weist auf die Notwendigkeit hin, bei der p_H-Messung von alkalischen Kalkböden die Verdünnung und die Zeit der Einwirkung zu berücksichtigen. Er fordert eine Verdünnung von 1:10 und eine Einwirkungszeit von 24 Stdn. Das verwendete Wasser muß kohlensäurefrei sein.

N. I. Aljamowski[3]) beschreibt eine Methode zur praktischen Bestimmung von Düngekalkgaben, die sich prinzipiell an das alte klassische Verfahren von O. Jensen anlehnt.

A. Itano und Y. Tsuji[4]) berichten über eine neue Elektrodenanordnung im Metallgehäuse zur direkten p_H-Bestimmung im Boden.

J. C. Wilcox[5]) weist darauf hin, daß bei colorimetrischen Bestimmungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration die jeweilige Verdünnung von besonderer Bedeutung ist. Durch Tabellen und Kurven kann dieser Einfluß gezeigt werden.

W. Heukeshoven[6]) findet, daß die Funkesche Zentrifuge[7]) sich zur Herstellung von klaren Bodenlösungen, in denen der p_H-Wert colorimetrisch bestimmt werden soll, eignet.

M. Peech und L. P. Batjer[8]) halten es für angebracht, bei Bestimmung des Oxydations-Reduktionspotentials an Böden anstatt des Wassers zur Aufschlämmung 0,1 n-Schwefelsäure zu benutzen, um jede Mikrobenwirkung zu unterdrücken, die intermediär die Reduktions-Oxydationswirkung beeinflussen könnte.

I. I. Gantimurow[9]) kommt bei einer umfangreichen Arbeit über das Verhalten von Rieselböden und ihre Beziehungen zu Reduktions-Oxydationseigenschaften zu folgenden Schlußfolgerungen: Durchlüftung und Wassergehalt sind für die mikrobiologische Tätigkeit der Böden und somit für den Endzustand der Böden bestimmend. Die Oxydations-Reduktionspotentiale und der Effekt der Chinhydronzersetzung sind ein Kriterium für den Zustand der Bodendichte bei wechselnden Durchlüftungs- und Feuchtigkeitsbedingungen in Böden mit verschiedenem Humusgehalt. Der Gehalt an organischer Substanz eines Bodens ist bis zu einem gewissen Grenzwert, oberhalb dessen eine Steigerung der organischen Substanzmenge ohne größere Bedeutung ist, für die Intensität des Oxydations-Reduktionsprozesses ausschlaggebend.

---

[1]) Commonwealth Australia. Council sci. ind. Res. **9**, 125 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2601 (1936). — [2]) Agric. Exp. Stat. Arizona. Techn. Bull. **57**, 239 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4793 (1936). — [3]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **5**, 105 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2004 (1936). — [4]) Ber. Ohara-Inst. landw. Forschg. **7**, 215 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2602 (1936). — [5]) Sci. Agric. **16**, 225 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2602 (1936). — [6]) Angew. Chem. **49**, 742 (1936). — [7]) Fa. P. Funke, Berlin. — [8]) Agric. Exp. Stat. New York. Bull. **625**, 23 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4793 (1936). — [9]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **45**, 55 (1936).

Die Versumpfungs- und Vergleiungserscheinungen in Riesel- und Filtrationsfeldern sind charakterisiert durch deutlich alkalische Reaktion, einen kleinen E_h-Wert und einen schwachen Effekt der Chinhydronzerlegung, starke Salzbildung, Auslaugung großer Mengen Eisen und dadurch bedingte kolloidchemische Störungen.

Die Oxydations-Reduktionsbedingungen haben direkten und indirekten Einfluß auf das Wachstum der Kulturgewächse. Eine besondere Rolle spielt bei diesen Reduktionserscheinungen das Anwachsen des austauschfähigen Ammoniaks, das unter den entsprechenden Bedingungen nach N. D. Prjanischnikow[1]) die Ursache von Pflanzenschädigungen sein kann.

Bestimmung der Stickstoff-, Kali- und Phosphorbedürftigkeit. H. Neubauer[2]) macht einige Ausführungen über besondere Erfahrungen bei der Durchführung des Keimpflanzenverfahrens. Die gelegentlich auftretende Schimmelbildung an den Roggenkörnern nach dem Einpflanzen in das Boden-Sandgemisch wird vermieden, wenn der verwendete Boden wirklich gut lufttrocken gemacht ist. Der Verfasser schlägt vor, anstatt der 2 *mm*-Siebung der Bodenprobe eine Siebung durch ein 1 *mm*-Sieb vorzunehmen, da nur wirklich lufttrockene Böden sich durch ein 1 *mm*-Sieb schlagen lassen. Für die Blindbestimmungen wird empfohlen, die Körneruntersuchung mit den Ausnutzungsfaktoren von 95% für Kali und 89% für Phosphorsäure zu benutzen. Die Bestimmung der Phosphorsäure in den Körnern wird mit Vorteil nicht in der Asche, sondern in einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Aufschluß vorgenommen. Bei basenarmen Böden wie auch bei Bestimmungen in Sand hat es sich bewährt, anstatt des sonst üblichen Kalkzusatzes bei der Veraschung zur Vermeidung einer Metaphosphatbildung die Ernteprodukte durch Zusatz einer abgemessenen Menge Chlorkaliumlösung zur Kultur basenreicher zu machen. Dieser Zusatz bedingt eine geringfügige Erhöhung in der Phosphorsäureaufnahme und läßt die negativen Werte verschwinden. Das zugesetzte Kali wird in der Ernte mit Schwankungen von 84—99% wiedergefunden. Abschließend wird ein Arbeitsgang beschrieben, der es gestattet, die Bestimmung von Kalium und Phosphorsäure in der Asche durchzuführen, ohne eine Fällung der Phosphorsäure mit Kalkmilch vorzunehmen.

S. F. Thornton[3]) bestätigt die gute Brauchbarkeit der Methode von H. Neubauer zur Beurteilung des Kali- und Phosphorsäurehaushaltes des Bodens.

F. W. Müller[4]) berichtet über den leichtlöslichen Anteil der Phosphorsäure im Boden und seine Bestimmung. Als leichtlösliche Phosphorsäure wird diejenige Phosphorsäure bezeichnet, die nicht als Mineral, also nicht als Apatit vorliegt. Die Eigenschaften des Bodens, die die Löslichkeit der Phosphorsäure im wesentlichen bestimmen, sind Reaktion,

[1]) Ammoniak, Nitrate und Nitrite als Stickstoffquellen für höhere Pflanzen **2**, 209 (1927). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **43**, 257 (1936). — [3]) Agric. Exp. Stat. Purdue. Bull. **399**, 3 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**. II, 2601 (1936). — [4]) Angew. Chem. **49**, 584 (1936).

Gehalt des Bodens an Kationen, Gehalt an Kohlensäure, Menge der sorptionsfähigen Kolloide im Sinne Wiegners und organische Bestandteile. Infolge der dynamischen Kräfte des Bodens und auch durch äußere Einwirkungen ist die Sorptionskraft durchaus veränderlich. Die Bestimmung der leichtlöslichen Phosphorsäure ist daher nur für den jeweils augenblicklichen Bodenzustand möglich. Die meisten Verfahren, die sich mit der Bestimmung eines Teiles der leichtlöslichen Phosphorsäure befassen, benutzen für diesen Zweck meistens Agenzien, die geeignet sind, die Sorptionskraft herabzusetzen. Eine Sonderstellung nimmt in dieser Hinsicht die Methode von B. Dirks und E. Scheffer ein, die in einer Weise arbeitet, daß sie die Löslichkeit der Phosphorsäure unter Vermeidung von Eingriffen bestimmt, die die Sorptionskraft wesentlich beeinflussen.

R. S. Whitney und R. Gardner[1]) empfehlen zur Bestimmung des ausnutzbaren Phosphors den Auszug mit 1%iger Kaliumcarbonatlösung. Die eigentliche Bestimmung erfolgt colorimetrisch.

E. B. Kidson[2]) kann zeigen, daß die Löslichkeit der Phosphorsäure im 1%igen Citronensäureauszug mit steigenden Temperaturen zunimmt. Die besten Ergebnisse wurden bei 21° C erzielt.

W. Mc Lean[3]) bestimmt den Phosphorgehalt des Bodens auf folgende Weise: Man erhitzt 1—10 *g* lufttrockene Feinerde mit 15 *ccm* konz. Schwefelsäure und 15 *ccm* konz. Salpetersäure in einem 500 *ccm*-Kjeldahlkolben bis zum Auftreten von weißen Nebeln. Bei ungenügender Oxydation muß der Salpetersäurezusatz wiederholt werden. Nach dem Abkühlen wird mit wenig Wasser aufgenommen, in ein Becherglas filtriert und mit etwa 150 *ccm* Wasser nachgewaschen. Dann wird mit Ammoniak neutralisiert und mit 20 *ccm* einer konz. Salpetersäure und 30 *ccm* 50%iger Ammoniumnitratlösung versetzt. Nach Erhitzen auf 70—75° erfolgt unter Umrühren die Zugabe von 60 *ccm* 3%iger Ammoniummolybdatlösung. Die Fällung bleibt über Nacht stehen, wird dann durch einen Goochtiegel filtriert und mit 1%iger Salpetersäure nachgewaschen. Geglüht wird bis zur Schwarzblaufärbung. Der Umrechnungsfaktor auf P_2O_5 ist 0,038.

F. Terlikowski und S. Sozański[4]) können zeigen, daß bei carbonatfreien Böden ein Unterschied zwischen den Mengen, die an austauschfähigem Kalium durch Auslaugen mit Ammoniumacetat und denen, die durch einmaliges halbstündiges Schütteln mit 0,15 n-Schwefelsäure erhalten werden, nicht besteht. Das Verhältnis Säure zu Boden soll bei Sandböden 100 *ccm* 0,15 n-Schwefelsäure: 50 *g* Boden, bei leichten Lehmböden 100 *ccm*: 25 *g* Boden und bei schweren Lehmböden 100 *ccm*: 10 *g* Boden betragen.

Das Kalium wurde nephelometrisch und gravimetrisch bestimmt. Bei der nephelometrischen Bestimmung ergaben 0,2 *mg* Kalium in 50 *ccm*

[1]) Soil Science **41**, 33 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1051 (1936). — [2]) Journ. Science Technol. **17**, 685 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2601 (1936). — [3]) Journ. agric. Science **26**, 331 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2601 (1936). — [4]) Roczniki Nauk rolniczych i lésnych **37**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2431 (1936).

alkoholischer Lösung mit festem Kobaltinatriumnitrit eine sofortige Trübung. 0.1 *mg* Kalium ergab die Trübung nach wenigen Minuten.

H. C. Harris[1]) hat vergleichende Untersuchungen über die Oxydationswirkung von Kaliumpermanganat und Cerosulfat bei der Bestimmung von Kalium in Chlorkaliumlösungen und in Ammoniumacetatauszügen als Kobaltinitrit angestellt. Die Methode J. E. Schueler und R. P. Thomas[2]) wurde nachgeprüft. Der Verfasser erhielt gleiche Werte bei Anwendung von Kaliumpermanganat und von Cerosulfat. Er empfiehlt jedoch grundsätzlich die Verwendung von Cerosulfat. Die Auswaschung des Niederschlages von Natriumkaliumkobaltinitrit mit Alkohol ist nicht erforderlich. Eiskaltes Wasser kann in diesem Falle den Alkohol ohne Schaden ersetzen.

F. E. Hance[3]) weist darauf hin, daß zur Schnellbestimmung von Phosphorsäure, Kalium und der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in manchen Fällen die bekannten Farbreaktionen mit Vorteil dienen können.

J. Kivekäs[4]) beschreibt eine Methode zur Ermittelung der leichtlöslichen Pflanzennährstoffe im Boden (Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium). Die Extraktion erfolgt mit 8—12%iger Chlorammoniumlösung auf dem Wasserbad. Durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd wird die Lösung von organischen Stoffen befreit. Eisen und Aluminium werden mit Ammoniak in üblicher Weise zusammen abgeschieden. Im Filtrat fällt man Calcium als Oxalat und Magnesium als Arsenat gleichzeitig. Der aus dem Gemisch von Calciumoxalat und Magnesium-Ammoniumarsenat bestehende Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst. Durch Titration mit Kaliumpermanganat wird das Calciumoxalat ermittelt, während das Magnesiumarsenat unter Reduktion zu dreiwertigem Arsen jodometrisch bestimmt wird. In einem anderen Teil des Auszuges wird nach Abscheidung der Kationen der Eisengruppe und der Erdalkalien die Bestimmung der Alkalien vorgenommen.

A. Stöckli[5]) führte Mikrodüngungsversuche mit Azotobacter nach der Methode von W. G. Sackett mit geringen Abänderungen durch. Es zeigte sich, daß die Methode sehr gut ein Phosphorsäurebedürfnis anzeigt, und daß auch das mengenmäßige Vorkommen von Azotobacter in direkter Beziehung zum mobilen Phosphorsäurevorrat im Boden steht. Das Verfahren versagte bei Torf und bei intensiv mit Jauche gedüngten Böden.

S. Riccardo, G. Gesuè, M. Stanganelli und T. K. Wang[6]) machten gute Erfahrungen mit der direkten Färbemethode von H. J. Conn und S. Winogradsky bei der direkten mikroskopischen und bakteriologischen Bodenuntersuchung.

---

[1]) Soil Science **40**, 301 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**. II. 1051 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **98**, 286 (1934). — [3]) Rep. Assoc. Hawaiian Sugar Techn. **13**. 31 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**. I. 4614 (1936). — [4]) Suomen Kemistilehti **9**. B. 17 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**. II. 2432 (1936). — [5]) Zentrbl. Bakteriol. Parasitenkunde, Infektionskrankh., Abt. II, **93**, 225 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**. II. 2432 (1936). — [6]) Soil Science **41**, 53 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1784 (1936).

G. v. Doby[1]) berichtet über Untersuchungen mit dem Ziele, durch analytische Bestimmungen das Stickstoffbedürfnis des Bodens zu ermitteln. Besonders wurde versucht, die Tatsache, daß die Invertasekonzentration in Neubauerschen Roggenpflanzen eine gerade Funktion der Stickstoffernährung ist, für die Ermittelung des Stickstoffbedürfnisses auszuwerten. Die Versuche sind vorläufig noch nicht exakt auswertbar und sollen an weiterem Material nachgeprüft werden.

E. A. Mitscherlich[2]) gibt eine kurze Zusammenstellung über die Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung des Düngebedürfnisses und stellt die Beziehungen zwischen diesen Verfahren und dem Gefäßversuch von Mitscherlich heraus. Das Wesen des Gefäßversuches wird in allgemeinverständlicher Weise kurz erläutert.

G. Goeze[3]) bemerkt zur Vegetationsmethode von E. A. Mitscherlich folgendes: Die dem Verfahren zugrunde gelegte Gesetzmäßigkeit von der Konstanz der Wirkungsfaktoren kann nur richtig sein, wenn sie sich experimentell bestätigen läßt. Aus Versuchen geht hervor, daß der Wirkungsfaktor eines Nährstoffes bei steigenden Gaben sich am Anfang der Kurve ändert. Außerdem besteht eine gewisse Abhängigkeit der Wirkungsfaktoren von den Vegetationsbedingungen. Unter ungünstigen äußeren Bedingungen ist der Faktor erhöht. Der Verfasser fordert, die Theorie für die Methode auf Grund experimenteller Ergebnisse zu revidieren. Für diesen Zweck soll der Gesamteffekt der Wachstumsfaktoren, der für die Höhe des Ertrages bestimmend ist, in seine Einzelkomponenten zergliedert werden.

Bestimmung der organischen Bestandteile des Bodens. U. Springer[4]) gibt einen Überblick über die in den wichtigsten Bodentypen vorkommenden Bindungsformen der Humusstoffe. Für die Bindungsform charakteristisch ist das Verhalten der Böden bei der Vorbehandlung mit Säuren bzw. mit Acetylbromid. Ist der Sorptionskomplex vollkommen gesättigt und sind die Humusstoffe in fester Bindung mit den Ionen des Calciums und des Magnesiums, so wirkt die Vorbehandlung mit 5%iger Salzsäure sowie mit Acetylbromid auf die sich bei der alkalischen Extraktion ergebende Farbtiefe steigernd. Die Vorbehandlung ist ohne merklichen Einfluß, wenn die Sättigung weniger vollständig ist und nur eine lockere Bindung der Humusstoffe vorliegt. Das gleiche gilt für freie echte Humusstoffe. Bei podsolartigen Böden bewirkt die Säurebehandlung eine Erniedrigung der Farbtiefe des alkalischen Extraktes, da die hochdispersen und vermutlich niedrig molekularen Huminsäuren in Verbindung mit den Ionen von Eisen und Aluminium in Säuren löslich sind. Man kann auch hier je nach dem Verhalten auf die Festigkeit der Bindungsform Schlüsse ziehen.

A. v. Nostiz[5]) berichtet über eine Nachprüfung der Angaben zu einer schnellen Bestimmung für Humus von E. M. Crowther[6]) in dem

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **44**, 265 (1936). — [2]) Naturwissenschaften **24**, 582 (1936). — [3]) Angew. Chem. **49**, 584 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **45**, 327 (1936). — [5]) Bodenk. u. Pflanzenernähr. N. F. **1**, 95 (1936). — [6]) Transactions of the Third Intern. Congress of Soil Science, I (1935).

I. Bericht des Organic Carbon Committee. Der analytische Gang ist folgender: Man schlämmt 0,2—1 *g* Boden mit Wasser auf und versetzt mit Kaliumpermanganatlösung (etwa 2 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung je *mg* Kohlenstoff) unter Zugabe von 20 *ccm* 30%iger Schwefelsäure. Nach einer Kochdauer von 15 Min. fügt man einen Überschuß von 0,1 n-Oxalsäure hinzu und titriert mit 0,1 n-Permanganatlösung zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung entspricht 0,51 *mg* Kohlenstoff der trockenen Verbrennung. Bei Prüfung der Frage, ob immer vorhandene Begleitstoffe wie Kalk, Eisen (als Eisenrost) und Mangan (als Braunstein) von Einfluß auf die Bestimmung sind, ergab sich, daß Eisen und Mangan belanglos waren, daß jedoch das Vorhandensein von kohlensaurem Kalk störend wirkte.

Bei einer Reihe von Böden wurde durch wiederholte Permanganatbehandlung geprüft, ob durch die einmalige Behandlung ein Endzustand erreicht war. Hierbei konnte festgestellt werden, daß eine einmalige Behandlung in keinem Falle zu einer restlosen Zerstörung des Humus führte. Besonders Moorböden erwiesen sich als sehr widerstandsfähig. Bei Schwarzerdeböden, die den Humus in sehr fein verteilter Form bei gutem Zersetzungsgrad enthielten, konnten die besten Werte erzielt werden.

G. O. Baker[1]) vergleicht Untersuchungen nach der Methode von Walkley und Black zur Bestimmung der organischen Bodensubstanz mit der nassen Verbrennung. Die nasse Verbrennung ergab stets etwas höhere Werte. Anorganische Carbonate störten bei der ersten Methode nicht.

L. E. Allison[2]) zeigt an Untersuchungen, daß bei Bestimmung des Bodenkohlenstoffs die Methode von C. J. Schollenberger[3]) (Chromsäure) in ihrer ursprünglichen Form am besten brauchbar ist. Zur Umrechnung der Werte auf wahre Verbrennungswerte wird der Faktor 1,15 vorgeschlagen.

S. K. Saha[4]) beschreibt eine Mikromethode zur Stickstoffbestimmung in Böden. Als Einwage nimmt man 0,1—0,2 *g* Boden (bei 100–110° getrocknet und so zerkleinert, daß sie ein 100-Maschensieb passieren). Zur eigentlichen Bestimmung dient Pregls Mikro-Kjeldahlverfahren.

K. P. Basu und S. N. Sarkar[5]) finden bei Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Böden gute Übereinstimmung der Werte des Halbmikroverfahrens mit denen des Mikroverfahrens nach Pregl.

K. Scharrer[6]) prüft die Verwendbarkeit des Selens als Katalysator bei dem Kjeldahlaufschluß organischer Stickstoffverbindungen. Es ergibt sich, daß die Aufschlußzeiten bei Verwendung von Selen bedeutend gekürzt werden können. Eine Aufschlußzeit von 30 Min. war durchweg ausreichend. Ob für besonders schwer verbrennliche Substanzen die

[1]) Soil Science **41**, 47 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1420 (1936). — [2]) Soil Science **40**, 311 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1420 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 227 (1935). — [4]) Journ. Indian Chem. Soc. **13**, 72 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2206 (1936). — [5]) Journ. Indian Chem. Soc. **12**, 797 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1051 (1936). — [6]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **41**, 203 (1935).

Dauer des Aufschlusses sich in gleicher Weise durch Verwendung von elementarem Selen herabsetzen läßt, muß noch geprüft werden.

F. L. Ashton[1]) hat ebenfalls die Verwendbarkeit des Selens bei Kjeldahlaufschlüssen von Boden- und Grasproben geprüft und kommt zu den gleichen Folgerungen wie K. Scharrer[2]).

Verschiedenes. M. Trénel und P. Pfeffer[3]) untersuchten die Frage, welche Laboratoriumsmethoden zur Beurteilung der Kulturböden für Klassifikation und Bewertung geeignet sind. Es wird gezeigt, daß Schlämmanalyse, das Verhalten des Bodens gegen Wasser, Verwitterungszustand, Humusgehalt und mineralogische Zusammensetzung immerhin geeignet erscheinen, zur Klassifikation von Böden zahlenmäßige Angaben zu liefern, ohne daß es nötig ist, durch komplizierte chemische Verwitterungsstudien und Horizontuntersuchungen die Verwitterung des anstehenden Gesteins genau zu verfolgen.

G. Torstensson und S. Eriksson[4]) geben einen Apparat an zur direkten Bestimmung der Luftporosität eines Bodens. Gleichzeitig wird eine Bestimmung der Dichte und des Wassergehaltes ermöglicht.

L. A. Schmatzkow[5]) beschreibt eine konduktometrische Methode der Feuchtigkeitsbestimmung in Böden. Das Verfahren hat den Vorzug großer Empfindlichkeit, dem jedoch insofern Mängel gegenüberstehen, als die konduktometrische Feuchtigkeitsmessung im hohen Maße beeinflußt wird durch Bodenelektrolyte und Temperaturschwankungen. Außerdem ist die Apparatur verhältnismäßig kostspielig.

H. Kuron[6]) kann an der Umsetzung zwischen Calciumton und Natriumcarbonat bei verschiedenen Wassergehalten des Tones experimentell nachweisen, daß der relative Dampfdruck von 38% (entsprechend dem Dampfdruck einer 50%igen Schwefelsäure) einen gewissen Grenzwert für die Art und die Eigenschaften des gebundenen Wassers darstellt. Der Experimentalversuch bestätigte die Schlußfolgerungen, die rein theoretisch aus der Kurve der Wasseraufnahme bei steigenden relativen Dampfdrucken gezogen wurden.

A. Itano[7]) beschreibt eine Apparatur zur Entnahme ganzer Bodenprofile in unveränderter Lagerung, die auch einen Transport des Profiles ohne Gefahr der Vermischung ermöglicht.

L. Meyer und U. v. Rennenkampff[8]) berichten über eine Methode und Apparatur zur zahlenmäßigen Bestimmung der Krümelstruktur ackerbaulich genutzter Böden unter Zugrundelegung des von A. F. Tjulin[9]) angegebenen Verfahrens. Durch Mechanisierung des primitiven

[1]) Journ. agric. Science **26**, 239 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1784 (1936). — [2]) a. a. O. — [3]) Ber. über die Tag. d. Forschungsdienst. in Würzburg. Sept. (1935). Teil 2. Vorträge, S. 207 (1936). — [4]) Lantbruks-Högskolans Ann. **2**, 159 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2601 (1936). — [5]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **4**, 185 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4971 (1936). — [6]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **45**, 352 (1936). — [7]) Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forschg. **7**, 289 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2601 (1936). — [8]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **43**, 268 (1936). — [9]) Resultate der Arbeiten der Permschen Versuchsstation **2**, 119 (1928).

Tjulinschen Arbeitsganges wird es möglich, die durch manuelle Geschicklichkeit bedingten Einflüsse auf den Analysenausfall zu beseitigen und das Verfahren so weit zu verbessern, daß eine einwandfreie Reproduzierbarkeit der Einzelergebnisse zu erzielen ist.

A. v. Nostiz[1]) hat die Einwirkung der Lochform der Siebe bei der Bodensiebung studiert; die Untersuchungen waren angeregt durch die Stellungnahme der Ersten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft zu Paris im Juli 1934, die den Grundsatz vertrat, daß man zur Trennung der Feinerde vom Bodenskelett und zur weiteren Sortierung des Skeletts Siebe mit runden Löchern verwenden kann. Zur Sortierung der Sande mit kleinerem Durchmesser als 2,0 *mm* sollen Drahtsiebe mit quadratischen Löchern zur Anwendung gelangen. Es zeigte sich folgendes: Die prozentualen Anteile an den einzelnen Schollen- wie Korngrößen waren durchaus verschieden, je nachdem Rundloch oder Quadratmaschensiebe verwendet wurden. Auch ergaben sich je nach Verwendung der Siebart von Boden zu Boden verschiedene Relationen im Korngrößenanteil. Unterschiede zwischen Trocken- und Naßsiebung konnten in keinem Falle im Gegensatz zu anderen Literaturangaben festgestellt werden. Siebmethode und Spülanalyse lieferten nahe verwandte Werte bei glimmerfreiem Material. Größere Glimmergehalte veranlaßten Abweichungen. O. Wehrmann.

Düngemitteluntersuchung. G. J. Bouyoucos[2]) verwendet zur Reinheitsbestimmung von Kalksteinen und Mergeln die Dichtemessung an der gelösten Substanz. Als Lösungsmittel werden 650 *ccm* Salzsäure (D 1,18) und 350 *ccm* Wasser verwendet. Zur Beseitigung der Schaumbildung setzt man 15 *ccm* Amylalkohol hinzu. Die Dichte der Lösung wird im Hydrometer bestimmt. Zur Vergleichsbestimmung der Dichte dient eine Lösung von 16 *g* kryst. Calcit mit 50 *ccm* des Säuregemisches nach Beendigung der Reaktion. Zur Reinheitsbestimmung des zu untersuchenden Kalksteins behandelt man 16 *g* der Probe in gleicher Weise und ermittelt ebenfalls die Dichte. Die Berechnung geht in folgender Weise vor sich:

Beispiel:

D des Säuregemisches sei 10° Bé,
D der Calcitlösung sei 20° Bé,
D der Kalksteinlösung sei 15° Bé.

Die 10° Bé der Säurelösung werden von beiden Werten abgezogen. Der Quotient aus dem reduzierten D-Wert für den Kalkstein und dem reduzierten D-Wert der Calcitlösung mit 100 multipliziert ergibt die Reinheit in Prozenten. O. Wehrmann.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. E. Strauß. Die Heilmittel. 144 Seiten. Mit 32 Abbildungen. Verlag von Alwin Fröhlich, Leipzig 1938. Preis RM. 1.—.

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **44**, 256 (1936). — [2]) Soil Science **41**, 131 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1420 (1936).

Das vorliegende Büchlein bringt eine Zusammenstellung von etwa 2000 Arzneistoffen, Arzneimitteln und Spezialitäten. Bei jedem einzelnen Stoff werden kurze Ausführungen gemacht, aus denen man ersehen kann, woher er stammt, wie er gewonnen wird und wie er wirkt. Die Zusammenstellung kann also bei rascher Orientierung gute Dienste leisten, zumal sowohl ein Sach- und Wortverzeichnis, als auch ein Verzeichnis der Anwendungen und Wirkungen und ein Namenverzeichnis beigegeben sind. Es ist nur zu bedauern, daß, wohl um Raum zu sparen, eine so kleine Schrift gewählt worden ist. R. Fresenius.

Untersuchung pharmazeutischer Präparate. Zur Bestimmung des Cantharidins in den Canthariden geben R. Fischer und H. Rueß[1]) eine Arbeitsweise an, die ohne Verluste arbeitet und auch in der Toxikologie Verwendung finden kann. Man schüttelt 8 *g* des Materials mit 80 *g* Chloroform, setzt dann 1 *g* Salzsäure hinzu und schüttelt noch mehrmals durch. Dann läßt man alles 12—14 Stdn. gut verschlossen stehen und filtriert rasch durch ein zugedecktes Filter. 51 *g* des Filtrats verdunstet man bei 60° bis auf einen geringen Rückstand, leitet dann ½ Stde. bei 50—55° über Schwefelsäure getrocknete Luft darüber und schmelzt den Rückstand im Wasserbad. Man übergießt ihn mit 5 *ccm* Benzin, welches 5% absoluten Alkohol enthält, läßt $^1/_2$ Stde. gut verschlossen stehen, dekantiert durch Watte und wäscht die im Kolben verbleibenden Krystalle 4mal mit 5 *ccm* alkoholhaltigem Benzin aus. Die trocken gewordene Watte im Trichter wäscht man 3mal mit 3 *ccm* heißem Chloroform, gibt dieses zu den Krystallen im Kolben und verdunstet das Chloroform im Wasserbad. Zu dem im Kolben verbliebenen Rückstand setzt man 20 *ccm* einer 1%igen Permanganatlösung und 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu und erhitzt $^1/_2$ Stde. im siedenden Wasserbad am Rückflußkühler; sollte sich die Lösung entfärben, so setzt man weitere 5 *ccm* der Permanganatlösung hinzu und erhitzt noch $^1/_4$ Stde. Nach dem Abkühlen spült man den Kühler mit 10 *ccm* Wasser in den Kolben aus und läßt bis zur Entfärbung Wasserstoffsuperoxydlösung und verdünnte Schwefelsäure hinzutropfen, worauf man die klare Flüssigkeit erst mit 20 *ccm* und dann 2mal mit je 10 *ccm* Chloroform ausschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen läßt man im Wägeglas verdunsten, trocknet 6 Stdn. im Vakuum über Schwefelsäure und wägt. Das gefundene Gewicht, multipliziert mit 20, ergibt den Prozentgehalt an Cantharidin.

H. Valentin und R. Franck[2]) geben ein chromatographisches Adsorptionsverfahren zur Bestimmung des Cantharidins in Tinctura cantharidum an, mit welchem man die Bestimmung in kürzerer Zeit durchführen kann, als es nach dem DAB VI gelingt.

Einige Erkennungsreaktionen für Hexamethylentetramin werden von G. Bouilloux[3]) angegeben. In siedender salzsaurer Lösung

---

[1]) Pharm. Ztg. **81**, 1006 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 928 (1937). — [2]) Pharm. Ztg. **81**, 943 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 928 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **112**, 300 (1938). — [3]) Journ. Pharm. Chim. [8] **24**, 58 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 129 (1937).

entsteht auf Zugabe von Antipyrin ein Niederschlag. Mit Brom entsteht ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $(CH_2)_6N_4Br_2$.

Charakteristische Krystalle erhält man, wenn man das Präparat mit zwei Teilen Phenol und einigen Tropfen Alkohol mischt und einen Tropfen dieser Lösung verdunsten läßt. Ferner gibt Hexamethylentetramin mit siedendem Piperonal eine Braunschwarz-Färbung, die noch in Verdünnungen von 1:25000 auftritt. Doch stören hierbei Ammoniumsalze. Erwärmt man Hexamethylentetramin mit trockenem Phenol im Verhältnis 1:3, so tritt Lösung ein und der Überschuß an Phenol verflüchtigt sich; setzt man 1 *ccm* Lauge und einige Tropfen Natriumhypochloritlösung zu, so löst sich das gelbe, schwammige Reaktionsprodukt mit bräunlichgrüner Farbe. Bei dieser Reaktion stören Aminophenole und Anilin.

Zur Bestimmung des Hexamethylentetramins und der Anhydromethylencitronensäure in Helmitol (Anhydromethylencitronensaures Hexamethylentetramin) zerlegt M. J. Schulte[1]) das Präparat mit methylalkoholischer Natronlauge, fällt das Natriumsalz der Anhydromethylencitronensäure mit Chloroform und titriert das isolierte Hexamethylentetramin. Auch die Anhydromethylencitronensäure bestimmt Schulte titrimetrisch.

Zur Untersuchung von Narkoseäther berichtet Feist[2]), daß man zur Ausführung der Peroxydasereaktion an Stelle von Vanadiumpentoxyd auch Titansäureanhydrid anwenden kann. Löst man eine Spur TiO_2 unter Erhitzen in einem Tropfen Schwefelsäure und verdünnt die erkaltete Lösung mit 5 *ccm* Eiswasser, so geben einige Tropfen derselben mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit peroxydhaltigem Äther eine Gelbrotfärbung. Feist schlägt auch vor, Vanadinschwefelsäure zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in das deutsche Arzneibuch aufzunehmen.

Über die Anwendung der Sedimentationsanalyse mittels Pipette hat M. Miloš[3]) Untersuchungen zur Bestimmung der Korngröße angestellt. Es wurden dabei die Korngrößen von Talk, weißem Bolus, Sublimat und Calciumcarbonat nach der Methode von A. H. M. Andreasen[4]) bestimmt, und es stellte sich heraus, daß die Bestimmung der Korngröße eine gute Ergänzung der chemischen Untersuchung darstellt.

Die Bestimmung des Lipasegehaltes im offizinellen Pankreatin beschreiben H. Pénau und J. Guilbert[5]) in zwei Arbeiten. Aus einer mit Glykokoll und Natriumhydroxyd-Puffer gepufferten und mit Agar-Agar versetzten Lösung aus Tributyrin äthert man die durch

[1]) Pharm. Weekbl. **73**, 1107 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1188 (1937). — [2]) Deutsche Apoth.-Ztg. **51**, 1110 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 662 (1937). — [3]) Časopis Československ. Lékárnictva **16**, 73, 97 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 926 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 205 (1933) und **98**, 49 (1934). — [5]) Journ. Pharm. Chim. [8] **23**, 57 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2760 (1936) und Journ. Pharm. Chim. [8] **25**, 5 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2636 (1937).

Pankreatin freigemachte Buttersäure aus und titriert sie mit 0,1 n-Natronlauge in einer wäßrig-ätherisch-alkoholischen Lösung gegen Bromthymolblau.

Zum Nachweis von Kotarnin in Kotarninchlorid und anderen pharmazeutischen Präparaten gibt D. Barković[1]) folgende Arbeitsweise an: Man löst 0,05 *g* Kotarninchlorid in 5 *ccm* Wasser, versetzt die Lösung mit 2—3 *ccm* 15%iger Natronlauge und kocht sie 15 Min. Dabei färbt sich die Lösung orange, wobei ein zuerst weißer amorpher Niederschlag abgeschieden wird, der sich dann gelbbraun färbt. Gleichzeitig entwickelt sich ein eigenartiger Geruch. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird mit 20 γ in einem Kubikzentimeter und die Grenzkonzentration mit 1:50000 angegeben. Mit dieser Reaktion läßt sich auch Kotarnin in Kotarninphthalat und anderen Präparaten nachweisen.

Die Bestimmung von Spiritus Aetheris nitrosi hat R. S. Kelley[2]) nach den Methoden der USP X und der USP XI sowie nach einer dritten Methode ausgeführt. Die letztere umgeht die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der USP XI; man bestimmt dabei das Nitrit durch Titration des in saurer Lösung freigemachten Jods mit 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Zur Bestimmung von EisenII und EisenIII im Extractum Ferri pomati gibt L. Szebellédy[3]) folgende Arbeitsweise an: Man löst etwa 2 *g* des Präparates in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen in einer Mischung von 10 *ccm* 10%iger Salzsäure und 20 *ccm* Wasser und setzt dann 0,5 *g* Kaliumrhodanid und 20 *ccm* Äther hinzu. In dieser Mischung titriert man das Ferri-Eisen mit einer 0,1 n-Titantrichloridlösung, bis die Ätherschicht der gründlich durchgeschüttelten Flüssigkeit gerade verblaßt, dann tröpfelt man zur titrierten Lösung Brom in geringem Überschuß zu, bindet den Überschuß durch Zugabe von 5%iger Phenollösung, gibt nach 10 Min. nochmals 0,5 *g* Kaliumrhodanid hinzu und titriert wie vorher den Gesamteisengehalt. Aus dem Unterschied der beiden Titrationen ergibt sich der Gehalt an Ferro-Eisen. W. Dehio.

---

[1]) III. Kongres slovenskih Aptekara u Jugoslavji 1935, S. 252; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2636 (1937). — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 977 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1979 (1937). — [3]) Ber. Ung. Pharm. Ges. **12**, 417 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1979 (1937).

Spektralanalytische Untersuchung von Stählen bei Verwendung des Funkenspektrums.

Von

W. Holzmüller.

[Eingegangen am 22. August 1938.]

Aufgabestellung.

In den letzten Jahren hat die Emissionsspektralanalyse für die Untersuchung von Legierungen eine große Bedeutung erlangt, gestattet diese Methode doch den eindeutigen Nachweis fast aller Legierungsbestandteile nebeneinander ohne chemische Trennungen. Dabei handelt es sich meist um den Nachweis und die Bestimmung von Elementen, die in einer Grundsubstanz nur in geringer Konzentration vorhanden sind. Wenn die spektralanalytische Methode nutzbringend angewendet werden soll, so ist dazu die Kenntnis der empfindlichsten Linien der untersuchten Elemente notwendig. Um dem Chemiker diese zu verschaffen, ist eine große Zahl von Atlanten und Tabellen erschienen. Wollen wir diese Tabellen für Stahlanalysen verwenden, so finden wir, daß das Aufsuchen der einzelnen Linien in Tabellen, die für alle spektralanalytischen Untersuchungen bestimmt sind, oft sehr zeitraubend ist. Häufig werden wir bemerken, daß die in den einzelnen Atlanten angegebenen wichtigsten Linien durch Eisenlinien oder in hochlegierten Stählen durch Kobalt-, Chrom-, Mangan-, Molybdän-, Nickel- oder Vanadin-Linien gestört sind, und wir suchen deshalb nach Tabellen, die besonders für die spektralanalytische Untersuchung von Eisenlegierungen bestimmt sind.

Als sehr nützlich erwiesen sich die Arbeiten von H. Hammerschmid, C. F. Linström und G. Scheibe[1]) und die Veröffentlichungen von O. Schließmann und K. Zänker[2]). Hammerschmid, Linström und Scheibe geben uns die empfindlichsten Nachweislinien nur für das Bogenspektrum an. Diese sind aber bei Untersuchung des Funkenspektrums oft nicht brauchbar, da die Intensitätsverhältnisse hier erheblich abweichen. Die Arbeiten von Schließmann und Zänker beziehen sich auf quantitative Untersuchungen und bringen für Kohlen-

[1]) Mitt. Forschungsanst. Gutehoffnungshütte-Konzern **3**, 223 (1935). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **10**, 345, 383 (1936/37); vgl. diese Ztschrft. **114**, 45, 48 (1938).

stoff, Chrom, Mangan, Nickel, Silicium und Molybdän die für quantitative Untersuchungen geeigneten Linien.

Für den Anfänger oder für den nicht ausschließlich mit Spektraluntersuchungen beschäftigten Analytiker ist es häufig nicht einfach, aus der sehr großen Zahl der im Eisenspektrum auftretenden Linien die für die einzelnen Bestandteile charakteristischen aufzusuchen. Die Wellenlängenskalen, die meist mit einkopiert werden, zeigen Abweichungen; die Bestimmung der Wellenlänge ist deshalb nur ungenau möglich, und Verwechslungen sind nicht ausgeschlossen.

Es erschien uns deshalb notwendig, durch eine Reihe von Aufnahmen und durch kurze Hinweise über die Lage der Linien im Eisenspektrum dem Analytiker ein Hilfsmittel zu geben, um die wichtigsten bei Stahlanalysen vorkommenden Linien schnell zu bestimmen.

Weiterhin fehlen in den bisher erschienenen Veröffentlichungen ausführliche Angaben über auftretende Störungen und Hinweise, wie sich die betrachteten Linien in hochlegierten Stählen verhalten. Wir haben deshalb auf die Angabe der einzelnen Störlinien, ganz besonders bei hochlegierten Stählen, großen Wert gelegt.

Apparatur.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit dem Quarzspektrographen für Chemiker von Carl Zeiss (Format 13×18). Sie beschränkten sich auf Aufnahmen des Funkenspektrums. Wir zogen das Funkenspektrum trotz geringerer Nachweisempfindlichkeit wegen der besseren Reproduzierbarkeit vor. Die Schaltung des Funkenerzeugers entsprach den Angaben von O. Feußner[1]). Sie bestand aus Hochspannungstransformator, Minosplattenkondensatoren, Selbstinduktionsspule, Funkenstrecke und rotierendem Unterbrecher.

Zunächst bilden Induktivität und Kapazität des Transformators einschließlich der Kapazität im Entladungskreis einen Schwingungskreis, dessen Maximum wegen des großen Ohmschen Widerstandes der Sekundärwicklung des Transformators verhältnismäßig flach ist und bei einer äußeren Kapazität von 3000 –5000 *cm* bei einer Frequenz von 50 Hz., d. h. bei der Schwingungszahl des niederfrequenten Wechselstromes liegt. Der Entladungskreis, in dem während des Funkenüberganges gedämpfte Schwingungen auftreten, besteht aus einer Induktivität von 700000 *cm*, einer Kapazität von 3000 *cm* (Minoskondensatoren Schott) und der Kapazität der Sekundärwicklung des Transformators. Der induktive Widerstand der Sekundärwicklung ist für den hochfrequenten Wechselstrom so groß, daß er gegenüber dem kapazitiven Widerstand des Transformators zu vernachlässigen ist. Wir verwenden

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **6**, 551 (1932/33); vgl. diese Ztschrft. **96**, 419 (1934).

eine Induktivität von 700000 *cm* (Spule von 158 *mm* Durchmesser und 107 Windungen), da sich gezeigt hat, daß mit steigender Induktivität die Sauberkeit des Spektrums erheblich zunimmt und das Abfunken in kürzerer Zeit stabile Verhältnisse ergibt. Nachteilig ist die Schwächung der Intensität der Funkenlinien im kurzwelligen Ultraviolett; dagegen treten die Bogenlinien viel kräftiger auf als bei Anwendung kleinerer Induktivität. Es ist zu beachten, daß bei großer Induktivität die Erwärmung der Elektroden größer ist. Besonders bei der Untersuchung von Blechen ist Vorsicht notwendig, da sich das Material während der Aufnahme leicht bis zur Rotglut erhitzt. In diesem Fall ist die Anregung der Bogenlinien ungleich stärker. Die neuauftretenden Eisenbogenlinien täuschen dann gegenüber Vergleichsaufnahmen das Vorhandensein anderer Legierungsbestandteile (Zink, Zinn, Blei usw.) vor.

Durchführung von Aufnahmen und Vorbereitung der Proben.

Für alle Aufnahmen verwendeten wir die Silbereosinplatten der Firma Perutz, deren Empfindlichkeit für Ultraviolett bei qualitativen Aufnahmen durch Überstreichen mit Paraffinöl erhöht wurde. Wir haben alle Proben vor den Aufnahmen 3 Min. lang abgefunkt und dann 60 Sek. lang belichtet.

Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte mit einem Plattenprojektor, den wir selbst konstruiert hatten und der bei guter Bildhelligkeit noch eine 20fache Vergrößerung zuließ. Verwendet wurde ein Objektiv 1:4,5 der Firma Friedrich, München, eine 30 Watt-Punktlampe für 6 Volt und ein einfacher Kondensor. Die zu betrachtende Platte wurde mittels Zahnstangen und Triebe beweglich angeordnet; das Spektrum wurde auf eine waagerechte Unterlage projiziert.

Das erhaltene Bild konnte unmittelbar zur Deckung gebracht werden mit einer Abbildung des Eisenspektrums (Zeiss), in das wir sämtliche charakteristische Linien der auftretenden Legierungsbestandteile einzeichneten. So benötigte man zur qualitativen Auswertung einer Aufnahme nur etwa 10 Min.

Als Untersuchungsmaterial wurde uns von den Firmen Friedrich Krupp A.-G., Essen, Poldihütte, Kladno, und den Deutschen Edelstahlwerken, Krefeld, eine Anzahl Stähle zur Verfügung gestellt, wofür auch hier nochmals gedankt sein soll.

Mit einer schnell laufenden Trennscheibe schnitten wir davon Stäbe von etwa 3 *cm* Länge bei einem Querschnitt von 0,3—0,6 *qcm* ab. Wir schliffen zwei Stirnflächen keilförmig an; die entstehende stumpfe Kante wurde abgerundet.

Tabelle 1 (S. 84) gibt eine Übersicht über die bei der chemischen Analyse erhaltenen Grenzgehalte in unserem Untersuchungsmaterial, soweit die Elemente in den einzelnen Proben überhaupt vorkamen.

Tabelle I.
Grenzgehalte.

Gehalt an	von	bis	Gehalt an	von	bis
	%	%		%	%
Aluminium	0,08	0,5	Nickel	0,08	19,9
Kohlenstoff	0,01	1,3	Silicium	0,11	1,98
Kobalt	10	15	Tantal	—	0,4
Chrom	0,1	30,3	Titan	0,11	0,57
Mangan	0,06	12,7	Vanadin	0,31	2,38
Molybdän	0,22	2,34	Wolfram	0,40	19,6

In Tabelle II (S. 85/101) werden alle von uns benutzten und nachgeprüften Nachweislinien angegeben. Die Wellenlängen und Intensitätsangaben stammen aus H. Kaysers Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente (1926). Die eingeklammerten Zahlen bei den Störlinien geben ebenfalls die Intensitäten im Bogen- und Funkenspektrum an, dabei sagt uns der Buchstabe R, daß bei diesen Linien gelegentlich Selbstumkehr auftreten kann. Alle Wellenlängenangaben wurden auf 0,1 Å abgerundet. Die in der dritten Spalte angegebenen Störmöglichkeiten werden in sehr vielen Fällen zu vermeiden sein. Größere Dispersion des Spektrographen, kleinere Spaltbreite, richtige Belichtungszeit und Vergleichsaufnahmen werden meist eine klare Entscheidung ermöglichen. Die vierte Spalte ist besonders für die Untersuchung hochlegierter Stähle gedacht. In diese wurden die Elemente Kobalt, Chrom, Mangan, Molybdän, Nickel, Vanadin und Wolfram aufgenommen und es wurde jeweils angegeben, bei welchen Linien eine Störung durch Linien dieser Elemente nicht auftritt. Bei genügend großer Dispersion und hinreichender Erfahrung wird der Analytiker in diese Spalte noch weitere Elemente aufnehmen können, d. h. also, daß sich die Störmöglichkeiten weiter einschränken lassen werden. Auch treten Störungen durch Chrom, Mangan, Nickel usw. häufig erst dann auf, wenn der Gehalt an diesen Elementen 10% übersteigt.

In der letzten Spalte unserer Tabelle haben wir neben einigen die Lage und die Bedeutung einer Linie kennzeichnenden Bemerkungen oftmals Angaben beigefügt, die eine halbquantitative Bestimmung des betrachteten Elementes ermöglichen. Wenn wir beispielsweise schreiben: Bei a % = Fe . b ÅE, dann bedeutet das: Die betrachtete Linie ist, wenn der Gehalt an dem untersuchten Bestandteil a % beträgt, intensitätsgleich mit der angeführten, stets in unmittelbarer Nachbarschaft befindlichen Eisenlinie von der Wellenlänge b. Diese Angaben werden oft eine rohe Abschätzung der quantitativen Zusammensetzung ermöglichen.

(Fortsetzung des Textes S. 102.)

Tabelle II.

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen.

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
1. Aluminium (Abb. 15a und 15b, S. 86).					
2816,2	0	20	15,6 Co (4,1) benachb. Cr, Ni, W, V 16,2 Mo (5,10) stört bereits bei 0,1% Mo		Rechts von Fe 13,3
3082,2	10 R	8	82,6 Co (5R, 3) 81,4 Mn (4,3) 80,8 Ni (6,2)	Mo, W	
3092,7	10 R	8 R	92,1 Mo (2,5) 93,1 V (4, 10R) Auf schwacher Fe-Bogenlinie	Ni	Bei 0,5% Al = Fe 91,6
3944,0	10 R	8 R	45,3 Co (7,5) 43,0 Mo (5,3)	Cr	
3961,5	10 R	8 R	61,0 Co (4.3) 63,7 Cr (7R, 8) 61,5 Mo (3,10) 62,8 Ti (7,3)	Mn, Ni, W, V	Empfindlichste Al-Linie Bei 0,5% Al = Fe 56,7
2. Arsen[1]).					
2288,1	10 R	3	88,0 Cd (10R, 10R) Ni-Linie benachb.	Mn, Mo, V, W	(Vorsicht bei cadmiertem Material)
2349,8	10 R	5	Ni-Linie benachb.	Co,Cr,Mn,Mo,V	Rechts von Fe 48,1
3. Bor[1]).					
2496,8	9 R	9 R	96,5 Fe (5,1) Cr benachb. 96,7 W (1,5)	Mn, Ni, V	
2497,7	10 R	10 R	97,8 Fe (0,3)	Cr, Mn, Ni, V	
4. Kohlenstoff.					
2296,8	6	6		Co,Mn,Mo,W,V	Ziemlich unempfindlich (Lange Belichtung, kleine Induktivität)

[1]) Arsen, Bor, Antimon waren in den von uns untersuchten Stählen nur in so geringen Mengen vorhanden, daß der spektrographische Nachweis nicht eindeutig war. Der Vollständigkeit halber geben wir hier die von H. Hammerschmid, C. F. Lindström und G. Scheibe bzw. von O. Schließmann und K. Zänker verwendeten Linien an.

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
			5. Calcium.		
3158,9	8	10 R	58,8 Co (6 R, 3) stört erst bei groß. Gehalt 57,9 Fe (4,1) Cr- und Mn-Linien benachb. 58,2 Mo (9 R, 2)	Ni, V	
3933,7	10 R	10 R	32,6 Fe (3,1) 34,0 V (4, 2)	Cr, Mn	Empfindlichste Ca-Linie, rechts neben 2 Fe-Paaren

Calcium kommt nur in geringen Konzentrationen vor, oft rührt eine Spur Calcium von äußeren Verunreinigungen der Elektroden her.

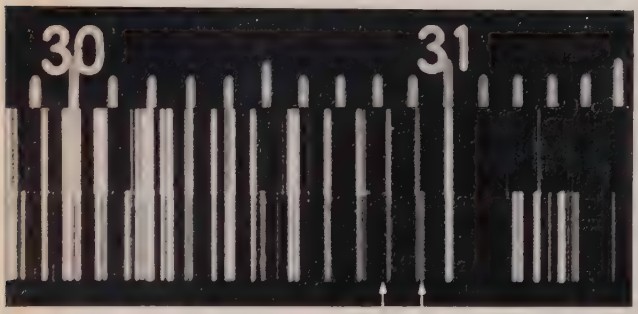


Abb. 15a. Al Al

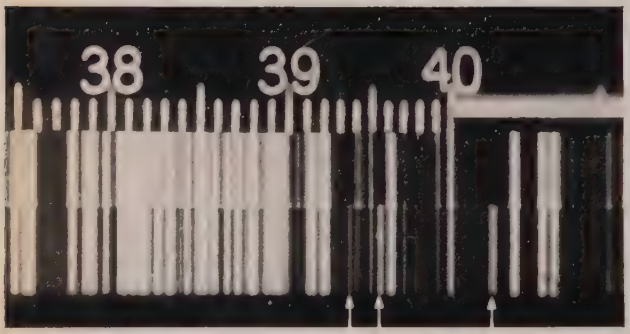


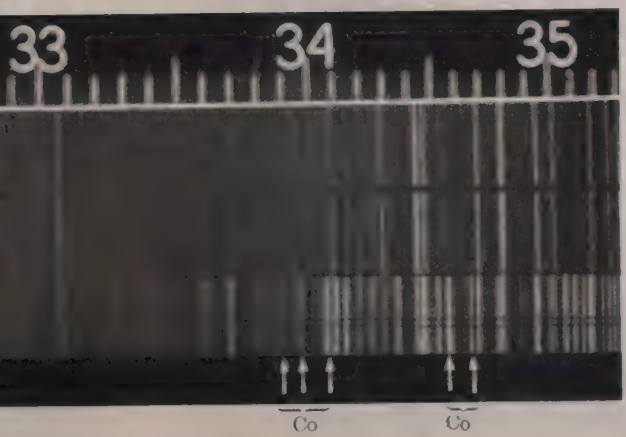
Abb. 15b. Al Al Mn

Abb. 15a und 15b: Aluminiumnachweis.

Wellenlänge der Nachweislinien: $\lambda = 3082{,}2$; 3092,7; 3944,0 und 3961,5 ÅE (dicht bei der Al-Linie $\lambda = 3961{,}5$ liegt die Cr-Linie 3963,7 ÅE).

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
			6. Kobalt (Abb. 16).		
2580,3	4	10	Mo-Linie benachb. 80,4 Ti (0,5) 79,6 W (0,6) benachb.	Cr, Mn, V	Bei 10% Co = Fe 77,9 Empfindliche Co-Linie, Rechts von Mn 76,1
3388,2	9 R	5	87,4 Fe (4,1) 87,8 Ti (8,10) 88,3 Zr (8,5)	Cr, Mn, Ni, W	
3395,4	10 R	5	Cr-Linie benachb. 94,6 Fe (4,1) 94,6 Ti (2,10) 96,3 Zr (6,3)	Mn, Mo, W	
3405,1	7	10	03,7 Cd (10R, 10) 03,3 Cr (2,10) 04,4 Fe (6,2) 05,9 Mo (7,2) 04,8 Zr (8,6)	Mn, Ni, W, V	
3453,5	6 R	10	53,3 Cr (4,2) 52,3 Fe (4,1) 52,9 Ni (6 R, 5) 52,5 Ti (1,8)	Mn, V, W	Spurennachweis
3462,8	6 R	5	60,3 Mn (3,10) 61,7 Ni (10R, 10) 61,5 Ti (9,10) 63,0 Zr (4,10)	Cr, V, W	Bei 10% Co = Fe 43,9



Carbonyleisen

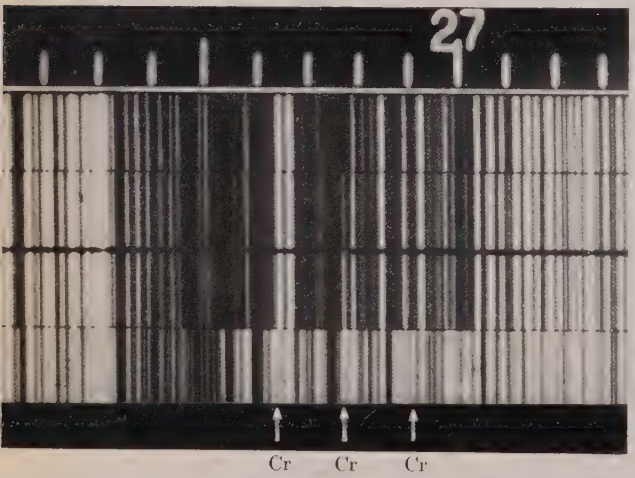
Stahl mit einer Spur Co

Stahl mit 10% Co (und 8,6% Cr und 1,45% Mo)

Abb. 16. Kobaltnachweis.
Wellenlänge der Nachweislinien: λ = 3388,2; 3395,4; 3405,1; 3453,5; 3462,8 ÅE.

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in AE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
			7. Chrom (Abb. 17).		
2663,4	4	5	63,5 Co (4,10) 64,0 Fe benachb. 63,2 Pb (3R, 10R) 63,3 V (0,6)	Mn, Mo, Ni	Bei 0,4% Cr = Fe 62,7 Bei 8% Cr = Fe 66,6
2677,2	5 R	10	77,6 Cd (8,3) 77,8 V (8,4) und W-Linie benachb.	Co, Mn, Ni	Spurennachweis Aufschwächster Fe-Linie Bei 0,3% Cr = Fe 78,5
2691,1	4	10	90,8 V (6,2) stört von 0,1% V-Gehalt an Mn gegebenenfalls bei großem Gehalt	Mo, Ni	
2766,5	4 R	10	66,4 Cu (10,4) 66,2 Co (4,2) 66,9 Fe (4,1) benachb. 65,7 V (0,6)	Mo, Ni	Bei 0,4% Cr = Fe 68,2 Bei 6% Cr = Fe 67,5
2849,8	4	10	48,7 Fe (4,1) 48,8 V (6,1) 50,6 Sn (6R, 7R)	Co, Mn, Ni, W	
3578,7	10 R	10 R	Co kann stören 77,9 Mn (8R, 5) 80,3 Nb (10,3)	Ni, W, V	Neben Fe 81,2 und Fe 82,2



← Carbonyleisen

← Stahl mit 0,07% Cr (und 2,9% Ni)

← Stahl mit 0,27% Cr

← Stahl mit 4,3% Cr (und 18,9% W)

Abb. 17. Chromnachweis.
Wellenlänge der Nachweislinien: $\lambda = 2663{,}4$; 2677,2; 2691,1 ÅE.

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteil von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
3593,5	10 R	8 R	94,9 Co (7 R, 4) 94,6 Fe (5,3) 94,0 Nb (6,2) 92,4 W (4,10) 93,3 V (5,10)	Ni	Bei 6% Cr = Fe 3619
5204,5	9 R	10	02,3 Fe (5,1)		Kräftige Cr-Linien
5206,0	10 R	10	08,6 Fe (4,1)		
5208,4	10 R	10	10,4 Ti (8 R, 9) 09,3 Bi (0,10)	Co, Mn, Mo, Ni, V, W	
5409,8	10	8	07,5 Co (4,1) 05,8 Fe (6,6) 10,9 Fe (3,3) 07,4 Mn (7,2) 11,2 Ni (6,1)	Mo, V, W	

In der Nähe von 2670 haben wir eine eindeutige Nachweisgruppe und in 2677, eine Linie höchster Empfindlichkeit.

8. Kupfer (Abb. 23, S. 99).

3247,5	10 R	10 R	47,0 Fe (4,1) 47,2 Co (7 R, 2) gegebenenfalls Mn	Cr, Mo, V, W	Äußerst empfindlich
3274,0	10 R	10 R	76,1 V (10,10 R)	Co, Cr, Mo, W	Äußerst empfindlich

Kupfer wurde in geringen Konzentrationen in allen Stählen nachgewiesen. Der Nachweis von Spuren ist sehr leicht und sehr empfindlich.

9. Mangan (Abb. 18, S. 90)

2576,1	5 R	10 R	75,8 Fe (4,1) 76,4 Ti (0,5)	Cr, Mo, Ni, V, W	Ziemlich empfindlich
2794,8	6 R	5 R	95,2 Cr 94,7 Fe	Co, Mo, V, W	Bei 0,3% Mn = Fe 94,0 Bei 0,6% Mn = Fe 07,0
2798,3	6 R	5 R	97,8 Fe (4,1) 98,0 Mg (5,10) 98,7 Ni (4,1) 99,0 W (1,6)	Co, Cr	Bei 0,3% Mn = Fe 04,5 Bei 0,6% Mn = Fe 07,0
2801,1	6 R	5 R	00,8 Cr (1,10) stört schon bei kleinem Cr-Gehalt 00,8 Zn (7 R, 10)	Co, Mo, Ni	Bei 0,6% Mn Fe 04,5
2933,1	6	10	Cr-Linie benachb. 33,5 Ti (6,2)	Ni, W	Bei 0,06% Mn Fe 31,0

Abb. 18. Mangan-Nachweis.
Wellenlänge der Nachweislinien: $\lambda = 2794{,}8$; 2798,3; 2801,1; 2933,1; 2939,3 AE.
(Hier auch Si 2881,6 AE.)

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
2939,3	6	10	38,7 Ti (0,5) Cr stört bei 20% Cr Beeinträchtigung der Empfindlichkeit durch Fe	Co, Mo, Ni, W, V	
4030,8	6 R	10 R	30,5 Fe (3,1) stört nur in geringem Maße	Co, Cr, Mo, Ni, W	Äußerst empfindlich
4033,1	8 R	10 R	Desgl. 30,5 Ti (6,2)		Triplett
4034,5	8 R	10 R	35,6 V (4,10)		
			10. Molybdän (Abb. 19, S. 92).		
2638,8	3	10	38,2 Mn (1,5)	Co, Cr, Ni, V	Bei 0,4% Mo = Fe 33,2
2644,3	2	10	44,0 Fe (4,1) verursacht schwache Störung 44,3 Ti (9,3) 44,4 V (0,5) W-Linien benachb.	Co, Cr, Mn, Ni	
2660,6	2	10	60,3 Al (10R, 5R) 60,8 Mg (0,10) 61,5 V (4R, 0)	Co, Cr, Mn, Ni, W	Bei 0,4% Mo = Fe 50,7
2683,2	2	8	81,6 Fe (4,0) 83,1 V (6,2) Ni- und W-Linie benachb.	Co, Cr, Mn	Bei 2,3% Mo = Fe 89,2
2684,1	3	10	84,6 Co (0,5)	Cr, Mn, W, V	Bei 1,4% Mo = Fe 89,2
2775,4	3	10	74,7 Fe (4,2) Mn stört von 6% Gehalt an	Cr, Co, Ni, V	Bei 2,3% Mo = Fe 74,7 Ziemlich empfindlich
2816,1	5	10	16,2 Al (0,20) stört bereits bei 0,1% Al 15,6 Co (4,1)	Ni, W	
3087,6	2	10	86,8 Co (6R, 3) 88,0 Ti (10, 10R) 87,7 V (5, 8R)		
5506,5	10	10	06,8 Fe (4,2) 05,9 Mn (6,1) 03,9 Ti (7,8) 07,8 V(5,8) stört bei mehr als 1% V	Co, Cr	Bei 2% Mo = Fe 15,7
5533,0	10	10	30,8 Co (8,1) 37,8 Mn (7,2)	Cr, Ni, W, V	Bei 2% Mo = Fe 86,8

Abb. 19. Molybdän-Nachweis.
Wellenlänge der Nachweislinien: $\lambda = 2636{,}7$; 2638,8; 2644,3; 2660,6; 2684,1; 2775,4; 2816,1 ÅE.

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
			11. Niob (Abb. 20a und 20b, S. 94).		
2950,9	6	10	50,3 Fe (6,1) 49,2 Mn (6,10) 52,1 V (8, 8R)	Co, Cr, Mo, Ni, W	
3028,4	5	5	29,2 Cr (4R, 1) 28,0 Zr (6,1)	Co, Mn, Ni, V	
3094,2	10	10	93,1 V (4, 10R) 94,0 Cu (6,2)	Co, Mn, Ni, W	Ziemlich empfindlich
3163,4	5	10	61,9 Fe (5,1) 62,6 Ti (9,6)	Co, Mn, Ni, V	Ziemlich empfindlich
3195,0	5	10	93,8 Fe (3,3) 94,4 Fe (4,0) 94,0 Mo (10R, 2)	Co, Mn, Ni, W, V	
4059,0	10	10	58,6 Co (6,3) 58,8 Cr (4,3) 58,9 Mn (2,6) 57,8 Pb (10R, 10R) 57,1 V (5,3)	Ni, W	
4079,7	10	6	78,4 Fe (3,1) 79,4 Mn (6,5) 81,5 Mo (8,4) 78,5 Ti (6,4) 81,2 Zr (9,5)	Co, Ni, W, V	
4101,0	10	6	98,2 Fe (3,1) 02,2 Mo (7,3) 99,8 V (10,2) 02,7 W (5,6)	Co, Mn, Ni	
			12. Nickel (Abb. 21, S. 95).		
2303,0	2	4	03,1 Cu (4,3)	Cr, Mn, Mo	
2316,0	2	6		Co, Cr, Mn, Mo, V	Ziemlich empfindlich
2416,1	2	10	16,2 Cr 16,9 Co Auch Mn u. W können bei großem Gehalt stören	Mo	
3050,8	10R	6	50,1 Al (4,8) 50,1 Cr (2,10) 50,9 Mn 50,9 V (3R, 3) 51,3 W (1,6)	Mo	Bei 1,5% Ni = Fe 83,

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in AE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
3414.8	10 R	10	12.6 Co (3 R. 3) 15.5 Fe (4.1) 13.1 Fe (7.3)		Bei 1,4% Ni = Fe 28,2 Bei 3% Ni = Fe 40,9 Bei 9% Ni = Fe 40,6 Empfindlich

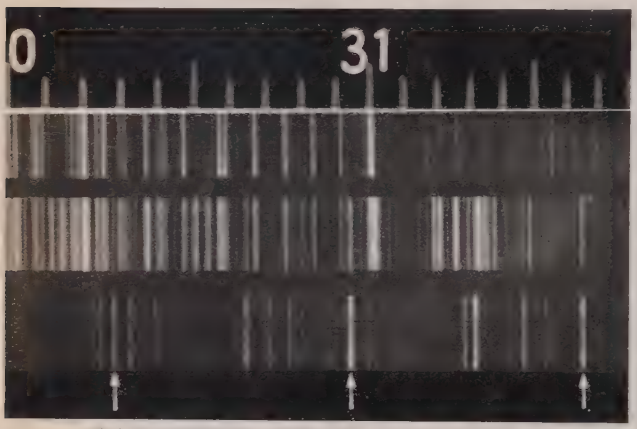


Abb. 20a.

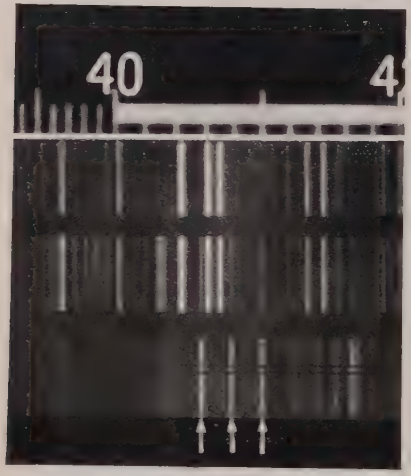


Abb. 20b. (im zweiten Spektrum).

Abb. 20a und 20b. Niob-Nachweis. Wellenlänge der Nachweislinien: $\lambda = 3028{,}4$; 3094,2; 3163.4; 4059.0; 4079.7; 4101.0 AE. (Hier auch Mn 4033.1; 4034.5 AE.)

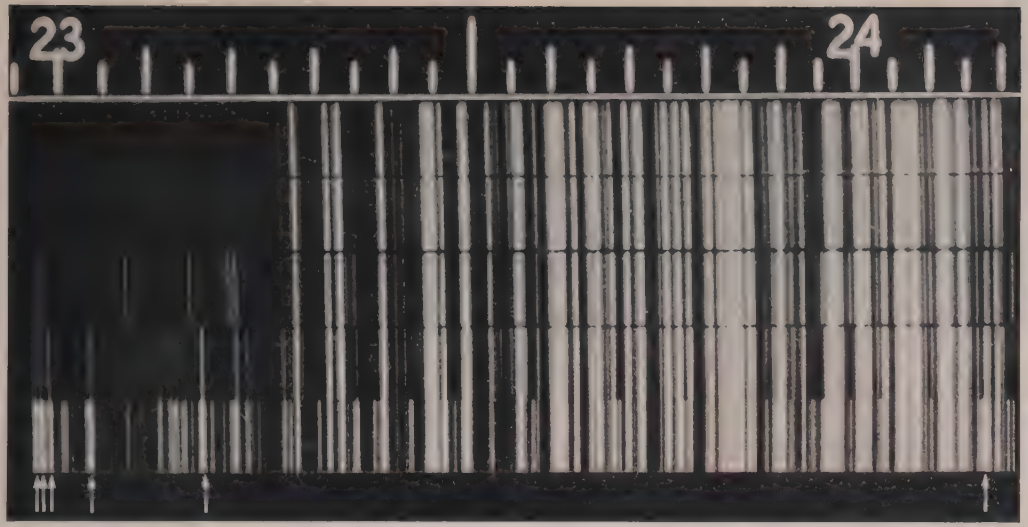


Abb. 21. Nickel-Nachweis.
Wellenlänge der Nachweislinien: λ = etwa 2296,5
„ 2297,3
„ 2298,3;
2303,0; 2316,0 und 2416,1 ÅE.

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
3433,6	9 R	6	33,0 Co (6R, 6) 33,6 Cr (5R, 2) 34,1 Mo (5 R, 2)	Mn, V, W	
3446,3	10 R	10	45,6 Cr (5,2) 45,1 Fe (4,2) 47,3 Fe (6,1) 46,1 Mo (1,6) 47,1 Mo (10,3) 44,3 Ti (4,10)	Mn, V, W	Bei 3% Ni = Fe 45,2
3461,7	10 R	10	61,2 Co (6,2) 59,9 Fe (4,1) 60,3 Mn (3,10) 61,5 Ti (9,10) 63,0 Zr (4,10)	Cr, W, V	
			13. Antimon.		
2311,5	6 R	7 R	11,6 Co (0,6) 11,0 Ni (3R, 2)		
2877,9	10 R	10 R	77,3 Fe (5,1) 79,0 Mo (1,8) 77,4 Ti (6,5)	Co, Mn, Ni	

Die von uns untersuchten Stähle enthielten kein Antimon.

14. Silicium (Abb. 22, S. 98).

2506,9	10 R	6	06,5 Co (3,10) 06,4 Cu (1,8) 06,2 Mo (0,5) Auf schwächster Fe-Linie	Cr, Mn, Ni, V, W	Bei 0,8% Si = Fe 07,6 Bei 2% Si = Fe 04,2
2516,1	10 R	10	16,1 Mo 16,0 Ti stört von 0,3% Ti an	Co, Cr, Mn, Ni, V, W	Bei 0,5% Si = Fe 16,8 Bei 0,7% Si = Fe 17,7 Bei 1,7% Si = Fe 22,9 Spurennachweis
2881,6	10 R	10	80,8 Fe (3,3) 82,5 V (6,8)	Cr, Mn, Ni, W	Bei 0,1% Si = Fe 75,3 Bei 0,2% Si = Fe 83,7 Bei 0,4% Si = Fe 80,8 Spurennachweis
			15. Zinn.		
2850,6	6 R	7 R	49,8 Cr (4,10) 51,4 Cr (2,8) 51,1 Ti (5,4) Fe-Linie benachb.	Co, Mn, W	

belle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
3034,1	9 R	8 R	34,4 Co (5,1) 34,2 Cr (5R, 1) 33,3 Mo (0,5) 33,8 V (5,3)	Ni, W	
3262,3	10 R	5 R	60,8 Co (7,2) 62,3 Fe schwach 61,6 Ti (4,10) 63,2 V (5,3)	Cr, Ni, W	Spurennachweis

Zinn ist in geringster Konzentration in manchen Stählen enthalten.

16. Tantal.

2908,9	2	9	09,1 Cr (4 R, 1) 07,5 Fe (3,1) 09,1 Mo (5,8) 08,3 Nb (5,5) 08,8 V (8R, 8R)	Co, Mn, Ni, W	

Tantal kommt in Sonderstählen neben Niob gelegentlich vor. Während der spektralalytische Nachweis von Niob keine Schwierigkeiten bietet, treten charakteristische ntal-Linien nur schwach oder bei geringen Gehalten (0,4%) überhaupt nicht auf. enso wie bei Wolfram scheint der hohe Schmelzpunkt und die geringe Verdampfrkeit die Ursache zu sein, daß intensive Tantal-Linien nicht auftreten. Der Nachweis rd durch Koinzidenz der empfindlichsten Tantal-Linie 2908,9 mit starken Vanadin-, rom- und Molybdän-Linien weiter erschwert.

17. Titan (Abb. 23, S. 99).

3078,6	9	6	78,4 Fe (3,1) 79,6 Mn (5,1) 77,7 Mo (1,8)	Co, Cr, Ni, V, W	Bei 0,4% Ti = Fe 90,6
3088,0	10 R	10 R	86,8 Co (6R, 3) 87,6 Mo (2,10) 87,7 V (5, 8R)	Mn, W, Ni	
3202,5	6	10	02,6 Fe (3,0) 02,4 V (5R, 2)	Co, Cr, Mn, Ni, W	Bei 0,8% Ti = Fe 05,4
3236,6	7 R	6 R	37,0 Co (5,1) 36,2 Fe (5,1) 36,8 Mn (6,3) 36,4 Nb (3,10) 37,9 V (6,10)	Cr, Ni, W	
3242,0	7 R	10	43,1 Ni (8R, 8)	Cr, Mo, V, W	Spurennachweis
3261,6	4	10	60,8 Co (7R, 2) 61,0 Cd (10R, 7) 60,0 Fe (4,0) 62,3 Sn (10R, 5R)	Cr, Mn, Ni, W	

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteil von Stählen (Fortsetzung).

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
3341,9	10 R	10 R	42,6 Cr (3,10) 41,9 Fe (4,1) 42,0 Nb (10,4) 40,2 Mo (5,1)	V	
3349,4	9 R	10 R	49,3 Cu (5,1) 47,8 Cr (2,6) 47,9 Fe (4,1) benachb.	Co, Mn, Ni, W	
3361,2	8	10	60,3 Cr (3,10) 61,4 Mo (6,1) 61,6 Ni (5,3)	V, Co, Mn, W	Bei 0,4% Ti = Fe 06,4 Bei 0,6% Ti = Fe 07,5 Spurennachweis
3372,8	10	10 R	73,2 Co (5,1) 72,0 Fe (3,0) 72,0 Ni (5R, 3)	Cr, Mn, Mo, V	Bei 0,6% Ti = Fe 06,4 Spurennachweis
3387,8	8	10	88,2 Co (9R, 5) 87,4 Fe (4,1)	Cr, Mn, Mo, Ni, V, W	Bei 0,4% Ti = Fe 01,5

Abb. 22. Silicium-Nachweis.
Wellenlänge der Nachweislinien: $\lambda = 2506{,}9$; 2516,1 ÅE.

Abb. 23. Titan-Nachweis.

Wellenlänge der Nachweislinien: λ = 3078,6; 3088,0; 3202,5; 3236,6; 3242,0; 3261,6; 3341,9; 3349,4; 3361,2; 3372,8; 3387,8 AE. (Hier auch Cu 3247,5 und 3274,0 AE.)

Tabelle der Nachweislinien der wichtigsten Legierungsbestandteile von Stählen (Schluß).

Wellenlänge in ÅE	Intensität Bogen	Intensität Funken	Störmöglichkeiten	Auch bei hohen Gehalten stören nicht	Bemerkungen
			18. Vanadin (Abb. 24, S. 101).		
2891,7	10	6R	92,4 Mn (2,4) 91,0 Mo (5,4) 91,1 Ti (6,3)		Dicht dabei auch V 92,7 (10, 5R) V 93,3 (10, 5R)
2908,8	8R	8R	09,1 Cr (4R, 1) 07,5 Fe (3,1) 09,1 Mo (5,8) 08,9 Ta (2,9)	Co, Mn, Ni, W	Bei 0,3% V = Fe 12,2
3093,1	4	10 R	92,7 Al (10R, 8R) 91,6 Fe (4,2) benachb. 94,2 Nb (10,10) 92,1 Mo (2,5)	Ni	Spurennachweis
3102,3	10	10 R	0,07 Fe (4,3) gegebenenfalls Cr 01,9 Ni (9R, 3)	Co, Mo, W	
3110,7	8	10 R	10,7 Mn (5,1) 12,1 Mo (5,1) 10,7 Ti (5,3)	Co, Cr, Ni, W	
3118,4	10 R	10 R	18,7 Cr (3,10) 19,5 Fe (4,1) 17,7 Ti (5,4)	Co, Mn, Mo, Ni, W	
3267,7	10	10 R	65,6 Fe (6,2) 67,5 Sb (10R, 10)	Cr, Mo, Ni, W	
			19. Wolfram.		
2397,1	2	10	96,8 Fe 97,4 Co (0,10)	Mn, Mo, Ni	Bei 6% W = Fe 20,1 Bei 18% W = Fe 04,4
2658,0	2	8	58,3 Fe 58,6 Sn (0,10) 58,6 Cr	Co, Mn, Mo, Ni, V	
4008,8	10	10	09,7 Fe (5,2) 08,9 Ti (7,4) 05,7 V (2,10)	Co, Cr, Mn, Mo, Ni	Bei 6% W = Fe 05,2 Empfindlichste W-Linie

Wolfram ist spektralanalytisch nur in größeren Konzentrationen als 0,3% nachweisbar.

			20. Zink.		
3302,6	8 R	10	02,9 Na (8,8)		
3303,0	8 R	10			
3282,3	8 R	10	82,9 Fe (4,1) 82,3 Ti (5,6) 82,5 V (2,6)	Mn, Ni, V	
3345,0	10R	10	46,9 Co (10,2) 46,7 Cr (4,1) 44,7 Mo (8,2)		45,5 Zn (8R, 10)

Abb. 24. Vanadin-Nachweis.

Wellenlänge der Nachweislinien: λ 2891,7; 2908,8; 3093,1; 3102,3; 3110,7; 3118,4 ME.

Angaben über die Lage von Linien bei Elementen, bei denen wir aus technischen Gründen keine Aufnahmen beigefügt haben, dienen dazu, das Auffinden zu erleichtern und Verwechslungen vorzubeugen.

Das Auftreten der Linien einzelner Elemente ist außer vom Gehalt an dem untersuchten Bestandteil abhängig von Belichtungszeit, Plattenempfindlichkeit, Spaltbreite und den Funkenanregungsbedingungen. Es ist deshalb unzweckmäßig, Angaben zu bringen über den Gehalt, bei dem die betrachtete Linie gerade noch auftritt. Bei besonders empfindlichen Linien haben wir deshalb nur das Wort „Spuren" in der letzten Spalte hinzugefügt.

In der Erkenntnis, daß das Aufsuchen einer großen Zahl von Nachweislinien für jedes einzelne Element recht zeitraubend ist, daß weiterhin das Auftreten einiger besonders empfindlicher und intensiver Linien das Vorhandensein dieses Legierungsbestandteiles gewährleistet, haben wir bei allen Elementen uns auf die Angabe der wichtigsten Nachweislinien beschränkt und weniger intensive (besonders solche, die durch Eisen erheblich gestört sind) nicht berücksichtigt.

Die Aufnahmen von Aluminium-, Kobalt-, Chrom-, Mangan-, Molybdän-, Niob-, Nickel-, Silicium-, Titan- und Vanadinstählen sollen das Auffinden der Nachweislinien für diese Elemente erleichtern. Es ist zu berücksichtigen, daß diese Aufnahmen mit einem Spektrographen (Format 13×18) durchgeführt wurden, der natürlich in seiner Leistungsfähigkeit in Dispersion und Auflösungsvermögen nicht an den Spektrographen Q 24 von Zeiss oder an die Spitzenfabrikate der Firmen Fueß und Hilger heranreicht.

Da unsere Stähle niemals außer Eisen nur ein Zusatzelement enthalten, sondern in allen Fällen die Linien weiterer Legierungsbestandteile aufgetreten sind, zeigen die Aufnahmen außer den im Augenblick interessierenden Linien noch weitere, die anderen Elementen zukommen. Wir haben, um Verwechslungen auszuschließen, deshalb in allen Fällen auf die zu betrachtenden Linien durch Pfeile hingewiesen. Die mit abgedruckten Wellenlängenskalen zeigen Abweichungen bis zu 5 Å. Um vor allem bei 3000—3500 Å maximale Schärfe zu erreichen, wurde die Neigung der Platte im Spektrographen verändert und damit die Breite des Spektrums eine andere. Es ist selbstverständlich, daß nun die Wellenlängenskala jeweils nur für ein begrenztes Gebiet richtig sein kann.

Für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Böttger meinen herzlichsten Dank aussprechen; gleichzeitig danke ich Herrn Dr. Schuhknecht für das große Interesse und für manchen guten Ratschlag. Weiterhin danke ich der Forschungsgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung des Spektrographen und der I. G. Farbenindustrie für die Gewährung eines Justus Liebig-Stipendiums zur Durchführung dieser Arbeit.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Volumetrische Bestimmung von Ferrocyanid und arseniger Säure nebeneinander.

Von

R. Lang.

[Eingegangen am 12. September 1938.]

Die Betriebskontrolle bei der Herstellung von Zinkgrün macht u. a., wie mir Herr Dr.-Ing. W. Böhm mitteilte, die Schnellbestimmung von Ferrocyanid neben arseniger Säure in Gegenwart von CrIII-salz erforderlich. Ich schlug vor, diese Bestimmungen in ähnlicher Weise zu versuchen, wie sie K. Gleu[1]) zur titrimetrischen Bestimmung von FeII-sulfat und arseniger Säure mit CeIV-sulfat angewendet hat. Herr Dr. Böhm machte mich aber darauf aufmerksam, daß das Verfahren von Gleu auf den vorliegenden Fall nicht angewendet werden kann. Titriert man nämlich zunächst das Ferrocyanid in 0,5 bis 1 n-schwefelsaurer Lösung mit 0,1 n-CeIV-sulfatlösung und Ferroin als Indikator und versucht man sodann anschließend nach Zusatz einer Spur von Osmiumsäure die arsenige Säure zu titrieren, so zeigt es sich, daß die Osmiumsäure ihre Funktion als Katalysator eingebüßt hat und deswegen arsenige Säure mit CeIV-sulfatlösung nicht mehr titriert werden kann. Es genügt eine ganz geringe Menge Ferricyanid, um den Osmiumkatalysator zu vergiften. Ich kann diese Beobachtungen von Herrn Dr. Böhm vollauf bestätigen.

Keine Störung zeigt sich dagegen, wenn man zunächst Ferrocyanid mit CeIV-sulfat und unmittelbar anschließend arsenige Säure mit Permanganat nach dem jodkatalytischen Verfahren[2]) titriert. Man verfährt wie folgt: Das etwa n-schwefelsaure Lösungsgemisch des Ferrocyanids und der arsenigen Säure von ungefähr 100 *ccm* Volumen versetzt man mit 2 Tropfen einer 0,01 n-Ferroinlösung und titriert mit 0,1 n-CeIV-sulfatlösung bis zum Farbumschlag von Bräunlich nach Hellgrün. Hierdurch ist Ferrocyanid bestimmt. Nun fügt man 1—2 *g* Natriumchlorid und 5 Tropfen einer 0,0025 m-Kaliumjodatlösung zu, worauf sich die Flüssigkeit wieder bräunlich färbt. Man titriert jetzt die arsenige Säure mit 0,1 n-Permanganatlösung. Der Farbumschlag erfolgt wiederum sehr scharf nach Hellgrün[3]). Im Endpunkt darf die Farbe nicht mehr nach Braun zurückgehen.

Nachstehend einige Beleganalysen, die zeigen, daß das Verfahren auch in Gegenwart von CrIII-salz genau ist.

---

[1]) Diese Ztschrft. **95**, 305 (1933). — [2]) R. Lang, Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 197 (1926); vgl. diese Ztschrft. **69**, 348 (1926). — [3]) Bei Vorhandensein großer Mengen von Ferricyanid (über 40 *ccm* 0,1 n-Lösung) ist der Endpunkt der Permanganattitration undeutlich. Es empfiehlt sich alsdann potentiometrisch zu arbeiten.

Angewendet			Verbraucht	
0,1 n-K_4FeCy_6-Lösung	0,1 n-As_2O_3-Lösung	0,0167 m-$Cr_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung	0,1 n-$KMnO_4$-Lösung
ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*
10	40	—	10,01	40,00
20	30	—	20,01	30,02
30	20	—	30,00	20,01
40	10	—	40,02	10,02
10	40	10	10,00	40,02
20	30	25	20,02	30,02
40	20	50	40,01	20,00

Brünn, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen VI.

Von

D. Balarew.

[Eingegangen am 20. August 1938.]

Adsorption, innere Adsorption, Sorption.

Wie man aus den in dieser Zeitschrift[1]) bisher zur Frage der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen erschienenen Mitteilungen ersehen kann, ist es klar, daß — falls alle realfesten Systeme Verwachsungskonglomerate vorstellen, falls sie Blöckchen um Blöckchen aufwachsen und falls die Dimensionen der Bausteine aller im Laboratorium dargestellten festen Systeme typisch kolloidal oder nur etwas größer sind — die Adsorptionserscheinungen von besonders großer Bedeutung für die Reinheit und überhaupt für das Verhalten der festen Systeme sein werden.

Ich habe vorgeschlagen, daß die äußere Adsorption oder kurz Adsorption von der inneren Adsorption abgegrenzt wird. Unter der äußeren Adsorption versteht man die Adsorption auf einzelnen freien Elementarkryställchen bzw. Elementarteilchen oder auf den äußeren Oberflächen der Elementarkryställchen z. B. eines Makrokrystalls. Unter innerer Adsorption versteht man die Adsorption auf den inneren Oberflächen eines realfesten Systems.

---

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **72**, 303 (1927); **96**, 81 (1934); **101**, 161 (1935); **102**, 241, 408 (1935); **106**, 349 (1936); **107**, 85 (1936).

Trotzdem wir keinen prinzipiellen Unterschied zwischen beiden, nur bedingt voneinander abgegrenzten Arten von Adsorptionen ableiten können, halte ich diesen Unterschied aufrecht, da die Adsorptionserscheinungen in beiden Fällen für ein und dasselbe Adsorbens, z. B. Bariumsulfat einmal als freie Kryställchen, ein andermal im Innern eines Verwachsungskonglomerates eingeschlossen, sehr verschieden voneinander sein können. Diese Verschiedenheit wird durch folgende Umstände bedingt:

Wie ich schon gesagt habe[1]), sind die Adsorptionsschichten im Falle eines polar gebauten Adsorbens bei aufgelöstem Elektrolyten im allgemeinen mehrmolekular. Bei der äußeren Adsorption werden diese Schichten immer mehrmolekular und im allgemeinen verhältnismäßig homogen gebaut bleiben. Bei der inneren Adsorption haben wir infolge der kleineren Breite der winkelförmigen Capillaren einer jeden Art von Verwachsungskonglomerat eine verschiedene Dicke der Adsorptionsschichten zu erwarten. Bei den dem Habitus nach amorphen Massen haben wir die breitesten Capillaren (bzw. Vakuolen), während bei den Makrokrystallen die Oberflächen dieser Capillaren immer verhältnismäßig nahe beieinander liegen, so daß an bestimmten Stellen die Breite der Capillaren einmolekulare Dimensionen erreichen könnte. Auf diese Weise kann einerseits ein Zusammenpassen der einzelnen gegeneinander liegenden Adsorptionsschichten entstehen, andererseits kann nach der Dicke, der Zusammensetzung und überhaupt dem Verhalten der inneren adsorbierten Schichten in verschiedenen Arten von Verwachsungskonglomeraten und an verschiedenen inneren Stellen eines und desselben Konglomerates eine Verschiedenheit vorhanden sein.

Wegen der unhomogenen Struktur der Oberflächen aller Verwachsungskonglomerate [zufolge der Übertragung der Einwirkung der Kräfte in einem Realkrystallsystem[2])] werden in Wirklichkeit auch die äußeren adsorbierten Schichten unhomogen gebaut sein. Der Unterschied jedoch zwischen der „Adsorption" verschiedener Stellen der äußeren Oberfläche eines Verwachsungskonglomerates wird außerordentlich klein sein im Vergleich zu dem Unterschied zwischen den Adsorptionsschichten der verschiedenen Teile des Innern des Verwachsungskonglomerates. Dabei muß nach dem schon Gesagten der Unterschied des Verhaltens der äußeren und der inneren Adsorptionsschichten einer dem Habitus nach amorphen Masse am kleinsten, bei Skeletten größer, bei den im Laboratorium dargestellten Makrokrystallen am größten sein [siehe Abb. 20 und 21[3])].

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **101**, 167 (1935). — [2]) D. Balarew, Monatsh. f. Chem. **70**, 318 (1937); **71**, 30 (1937). — [3]) D. Balarew, diese Ztschrft. **102**, 241, 246 (1935).

Dieser Unterschied zwischen der äußeren und der inneren Adsorption ist, wie aus dem oben Gesagten ersichtlich ist, tatsächlich nur graduell, aber in den Grenzfällen kann er genügend groß sein. Eine ideale äußere Adsorption werden wir z. B. auf der Oberfläche eines ideal gebauten Makrokrystalls haben, und zwar nur in der Mitte seiner Ebenen, da nur diese Mitte homogen gebaut ist. Eine so ideale äußere Adsorption ist aber bisher nicht verfolgt worden. Alle bisher von uns untersuchten äußeren Adsorptionen sind real in dem Sinne, daß sie auch teilweise unhomogen wegen des unhomogenen Baues jedes einzelnen Elementarkryställchens allein oder als Bestandteil eines Verwachsungskonglomerates bzw. wegen der dispersen Struktur der meisten Submikronen sind. Die Adsorption auf den inneren Oberflächen der Realsysteme — die innere Adsorption — wird charakterisiert durch eine noch größere Unhomogenität besonders bei den Skeletten und Makrokrystallen. Bei den typischen Gelen, z. B. bei frisch ausgefälltem Aluminiumhydroxyd-Gel, haben wir einen Fall, der zwischen den beiden in Frage kommenden Grenzarten von Adsorptionen liegt.

Jeder im Laboratorium aus einer wäßrigen Lösung dargestellte Niederschlag kann meßbar schnell altern. Die im Innern adsorbierten Schichten erleiden dabei eine große Veränderung, während die äußeren Adsorptionsschichten sich im allgemeinen sehr wenig verändern werden.

Während die Begriffe Adsorption und innere Adsorption klar bestimmt und voneinander abgetrennt sind, gebrauchen die verschiedenen Autoren und speziell Analytiker den Ausdruck Sorption zur Bezeichnung verschiedener Erscheinungen.

So unterscheidet H. Freundlich[1]) Adsorption von Sorption, ohne aber diese Abgrenzung klar zu definieren. Das sieht man aus folgenden drei Angaben: „Man darf mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß, wenn die Aufnahme eines Gases durch ein Adsorbens nicht rasch zu einem Gleichgewicht führt, keine reine Adsorption vorliegt, sondern außerdem eine Lösung des Gases im Innern des festen Stoffes oder eine gewöhnliche chemische Reaktion zwischen Gas und Adsorbens. Es ist zweckmäßig, mit J. W. Mc Bain[2]) die nicht weiter zerlegte Gesamterscheinung Sorption zu nennen. Die reine Oberflächenverdichtung ist die Adsorption, die Lösung im Innern des festen Stoffes die Absorption."

Ferner gibt H. Freundlich an:

„Die Aufnahme des Sauerstoffs durch Kohle ist sicher eine Sorption, und zwar hat man neben der Adsorption noch mit einer rein chemischen Reaktion zwischen beiden Stoffen unter Bildung von CO bzw. CO_2 zu rechnen."

---

[1]) Capillarchemie, 4. Aufl., I., S. 152, 153, 242 (1930). — [2]) Vgl. auch diese Ztschrft. **52**, 473 (1913).

Schließlich gibt H. Freundlich noch folgenden Hinweis:

„Die mehrfach beschriebenen Fälle von langsamer Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes lassen sich zwanglos erklären. Entweder hat man es wirklich mit einer Adsorption zu tun, aber das Adsorbens besitzt als kolloiddisperser fester Schaum eine so stark entwickelte, bloß durch feinste Poren zugängliche innere Oberfläche, daß die Diffusion durch diese Poren nur langsam erfolgen kann; oder man hat statt der reinen Adsorption eine Sorption und damit ein Hineindiffundieren des adsorbierten Stoffes in das Innere des Adsorbens, d. h. eine Verteilung desselben zwischen den Molekülen des Adsorbens bzw. eine chemische Reaktion. Es kann sich natürlich auch um eine Vereinigung dieser Erscheinungen handeln. Und es ist schwer, ja vielleicht willkürlich zu unterscheiden, ob man es mit einer Adsorption an einer inneren Oberfläche oder mit einer festen Lösung zu tun hat."

A. v. Buzagh[1]) gebraucht die Ausdrücke Adsorption und Sorption als Bezeichnung ein und derselben Erscheinung.

A. Kuhn[2]) umschreibt den Begriff Sorption wie folgt: „Allgemeinere Bezeichnung für Adsorption, mitunter auch in dem speziellen Sinn verwendet, daß das Adsorbendum in das Adsorbens hineingewandert ist, entsprechend der Adsorption von Gasen in anderen Stoffen."

Die Unklarheit in der Bestimmung des Begriffs Sorption kommt davon, daß alle bisherigen Abgrenzungen und Definitionen um diesen Begriff herum ohne Berücksichtigung des mosaikartigen Baues aller Realkrystall- bzw. Realfestsysteme gegeben worden sind.

Von meinem Standpunkt aus darf der Ausdruck Sorption nur für die Fälle bleiben, in denen das Gas bzw. der Elektrolyt im Gitter „absorbiert" ist. In allen Fällen, in denen man bis jetzt über Sorption spricht, handelt es sich in der Tat gar nicht um eine solche, sondern um eine typische innere Adsorption. Vielleicht haben wir nur bei typischen natürlichen Zeolithen ein Wandern der Wassermoleküle zwischen den Ionen des Krystallgitters. In den Fällen, in denen man von einer chemischen Reaktion zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbendum spricht, z. B. zwischen Kohle und Sauerstoff, haben wir sicher nur eine Adsorption von zwei oder mehr Gasen (O_2, CO, CO_2) auf den inneren Oberflächen der Kohle.

Der Gedanke von H. Freundlich, daß die langsame Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes nur in manchen Fällen beobachtet wird, ist nur teilweise richtig. Meine Untersuchungen[3]) über die innere Adsorption haben gezeigt, daß wir in allen realfesten Systemen ganz enge Capillaren haben, die dank ihrer zickzackförmigen Anordnung die Erreichung des

[1]) Kolloidik (1936). — [2]) Wörterbuch der Kolloidchemie (1932). — [3]) D. Balarew, diese Ztschrft. **101**, 161 (1935).

Adsorptionsgleichgewichtes verlangsamen. Die Frage ist nun die, ob die „feinen" oder die „groben" Capillaren im gegebenen festen System zahlreicher vertreten sind. Aus den Beobachtungen von N. P. Pentscheff[1]) kann man schließen, daß wir in allen Arten von Kohlenpulvern im allgemeinen Teile haben, die die adsorbierten Gase außerordentlich langsam abgeben. Es ist auch eine wohlbekannte Tatsache, daß beim Auswaschen der Gele mit der Verminderung der Verunreinigung die Reste der verunreinigenden Stoffe immer langsamer entfernt werden können.

Das besonders starke Zurückhalten bzw. die starke Adsorption der letzten adsorbierten Mengen in den soeben erwähnten Fällen ist von meinem Standpunkt aus noch dadurch zu erklären, daß in allen realfesten Systemen zwischen ihren Elementarkryställchen bzw. Elementarteilchen feste Bindungen bestehen, die hauptsächlich infolge ihrer von der stöchiometrischen verschiedenen Zusammensetzung[2]) ungesättigt im weitesten Sinne des Wortes sind. Das Abgeben der letzten z. B. in Kohle adsorbierten Gase besitzt deshalb mehr den Charakter des Zerfalls einer „chemischen Verbindung", deren Zerfallen mit der Beständigkeit des Adsorbens als Verwachsungskonglomerat in Verbindung steht. Jede Veränderung der „Adsorption" entspricht einer Veränderung der Stabilität des Adsorbens als Verwachsungskonglomerat[3]). Bei der Entfernung der letzten adsorbierten Mengen geht aber diese Veränderung am stärksten bzw. am schnellsten vor sich.

Übrigens dürfen in Zukunft nur die Begriffe Adsorption und innere Adsorption als Bezeichnung der beiden Grenzfälle der Adsorption — äußere und innere — sowohl für die Grenzflächen fest-gasförmig als auch für den Fall fest-flüssig verbleiben. Der Begriff Sorption muß für die Fälle angewendet werden, in denen das Gas oder der Elektrolyt zwischen den Ionen des Gitters bzw. der „amorphen Massen" wandert. Wie schon gesagt worden ist, haben wir in allen Fällen, in denen man den Begriff Sorption verwendet hat, in Wirklichkeit eine innere Adsorption.

Endlich muß nochmals folgendes betont werden.

Da einerseits die auf der äußeren Oberfläche der Makroteilchen eines analytisch- bzw. präparativ-chemischen Niederschlags adsorbierte Menge außerordentlich klein ist, sogar verschwindend klein im Vergleich zu der im Innern adsorbierten Menge, und da man anderseits die äußerlich adsorbierten fremden Elektrolyten leicht und vollkommen durch Auswaschen entfernen kann, so sind in den meisten Fällen nur die im Innern adsorbierten Mengen von Bedeutung für die Reinheit eines analytisch-chemischen und präparativ-chemischen Niederschlags.

---

[1]) Jahrb. d. Univ. Sofia, Phys.-math. Fak. **19**, 491 (1923). — [2]) D. Balarew, diese Ztschrft. **102**, 241, 245 (1935). — [3]) D. Balarew, Österr. Chem. Ztg. **41**, 235 (1938).

Das Winklersche Verfahren zum Arbeiten mit nicht geglühten Niederschlägen.

In seiner Monographie „Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium" hat L. W. Winkler[1]) auch die Ergebnisse und Grundlagen seines neuen Präzisionsverfahren in der Gewichtsanalyse systematisch aufgestellt, das nach seinen Angaben einfacher, mit geringeren Hilfsmitteln, z. B. ohne Gebrauch von teuren Platingefäßen, und mit geringerer Mühe auszuführen ist als die bis jetzt bekannten Verfahren.

Das Fällen wird z. B. von L. W. Winkler immer in streng bestimmter Art und Weise durchgeführt: tropfenweise, mit bestimmter Geschwindigkeit: ferner wird immer dieselbe Menge des Fällungsmittels genommen, gleichviel, ob diese Lösung mehr oder weniger von dem zu bestimmenden Bestandteil enthält. Außerdem werden die Systeme nach dem Fällen vor dem Filtrieren immer bestimmte Zeit stehen gelassen, die fällenden Lösungen müssen streng bestimmte Acidität bzw. Basizität besitzen usw.

Das Fällen und Auswaschen der Niederschläge erfolgt auf einem Wattebausch, der sich in einem „Kelchtrichter" befindet. Man trocknet den Niederschlag genau bei 130 oder 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur durch Auswaschen mit 98%igem Alkohol und Äther und Absaugen der Dämpfe der letzteren.

Nach dem Trocknen wird der Kelchtrichter mit einer vernickelten Stahlpinzette in das Wägegläschen gegeben und das Wägegläschen mit dem Glasstöpsel sofort verschlossen. Nach dem Abkühlen (½ Stde. an der Luft) wägt man. Man muß dabei besonders darauf achten, daß man den „leeren" und den „vollen" Kelchtrichter immer nach demselben Zeitabschnitt wägt. „Die Uhr ist bei genauen Wägungen eine ebenso nötige Vorrichtung wie die Waage selbst."

Alle nach dem Winklerschen Verfahren gewonnenen Ergebnisse korrigiert man mit entsprechenden Verbesserungsgewichten.

Die einzige Behauptung von gewissem Wert von den Ergebnissen aller Winklerschen Arbeiten ist die, daß er nochmals die von mir festgestellte Gelstruktur aller nicht geglühten Niederschläge bestätigt, derzufolge sie hygroskopisch sind. Sie enthalten bivariant gebundenes Wasser[2]), von dem nur ein Teil bei dem von Winkler vorgeschriebenen Trocknen entfernt wird. Die Niederschläge, die bei verschiedenen Konzentrationen der fällenden Lösungen abgeschieden werden, müssen dabei verschieden verunreinigt sein und werden entsprechend nach dem Trocknen verschiedene Mengen von Restwasser beibehalten. Darum müssen die Verbesserungsgewichte auch entsprechend verschieden sein.

---

[1]) Die chemische Analyse XXIX (1931). — [2]) D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. **83**, 279 (1938).

Und in der Tat muß man bei allen Winklerschen Verfahren verschiedene Verbesserungsgewichte im Zusammenhang mit der Konzentration der ursprünglichen Lösungen und der Temperatur des Trocknens auswählen. In der Tabelle sind als Beispiele die Korrekturen bei Bariumsulfatbestimmungen angegeben.

Tabelle.

Gewicht des Niederschlags *g*	Verbesserungswert *mg*
0,30	— 1,3
0,25	— 1,0
0,20	— 0,7
0,15	— 0,3
0,10	± 0,0
0,05	+ 0,4

Die schwächste Seite des Winklerschen Verfahrens ist die, daß es einen so starken Kompensationscharakter besitzt wie wenige der anderen bis jetzt bekannten analytisch-chemischen Methoden. Die Grenzen der Bedingungen — unter anderen auch die Zeit zwischen Trocknen und Wägen —, in denen die Ergebnisse der Winklerschen Methoden befriedigen, sind zu eng; und falls man sich z. B. einige Minuten mit dem Wägen verspätet, muß der Niederschlag erneut getrocknet werden, da die Masse wegen des Umstandes, daß sie in einem bivarianten Gleichgewicht mit den Wasserdämpfen der Luft steht, ununterbrochen ihr Gewicht vergrößert; falls zufällig während der Dauer des Fällens einige Tropfen schneller fallen, ist der Fällungsprozeß ungünstig beeinflußt usw. Das Ideal der Gewichtsanalyse besteht darin, möglichst breite Grenzen von Bedingungen zu beherrschen, bei denen man möglichst reine Niederschläge von im voraus bekannter Reinheit darstellen kann. Winkler jedoch beschäftigt sich überhaupt nicht mit der Reinheit der nach seinem Verfahren erhaltenen Niederschläge.

Unter diesen Umständen wird das Winklersche Verfahren nie einen Wert für die Theorie und Praxis der Gewichtsanalysen haben.

Das Njegovansche Verfahren zu quantitativen Fällungen bei extremen Konzentrationen.

Ausgehend von manchen Ergebnissen und Behauptungen von P. P. v. Weimarn entwirft V. Njegovan[1]) ein Bild von der Natur der Verunreinigungen der analytisch-chemischen Niederschläge und gibt in Verbindung damit Methoden zum Ausfällen bei extremen Konzentrationen an.

[1]) V. Njegovan und V. Marjanović, diese Ztschrft. **73**, 271 (1928); **74**, 191 (1928); **82**, 154 (1930); **89**, 112 (1932); **93**, 353 (1933); **108**, 33 (1937).

Die Fehler der Ergebnisse der so durchgeführten Methode zur Bariumsulfatbestimmung schwanken bei Anwesenheit von Cl', NO_3', $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in der zu fällenden SO_4''-Lösung zwischen $+0{,}4\%$ bis $-0{,}35\%$. Bekanntlich wird ein analytisch-chemischer Niederschlag im allgemeinen um so lockerer und gelartig hinsichtlich seiner Struktur sein, je konzentrierter die fällenden Lösungen sind, d. h. je größere (bis mehr als 100 Mol-Prozent) und konzentriertere Mengen an Mutterlauge innerlich eingeschlossen werden, und zwar nach meiner Auffassung zu einem Teil als typisches Capillarwasser bzw. Capillarlösungen. Zu gleicher Zeit wird bei den konzentrierteren Lösungen auf den außerordentlich großen inneren Oberflächen dieser Gelmassen auch eine außerordentlich große Menge von Elektrolyten überhaupt innerlich adsorbiert. Die Methodik des Arbeitens Njegovans führt übrigens bis zu den größten und verschiedenartigsten Verunreinigungen der ursprünglichen Niederschläge, die überhaupt möglich sind im Vergleich zu allen übrigen bisherigen Methoden. So z. B. wird das aus einer konz. Schwefelsäure-Kaliumchloridlösung durch konz. Bariumchloridlösung ausgefällte Bariumsulfat besonders stark von Bariumchlorid, Kaliumsulfat, Schwefelsäure, Salzsäure und weniger von $BaClSO_4BaCl$, $Ba(HSO_4)_2$, $KHSO_4$, KSO_4BaKSO_4 usw. verunreinigt, indem jedes dieser Salze im allgemeinen an verschiedenen Stellen verschiedener Teilchen verschieden verteilt ist.

Dieses so unhomogen gebaute und so stark verunreinigte frisch ausgefällte System wird nach den Bedingungen, unter denen sich das System nach dem Fällen befindet, schneller oder langsamer altern und damit seine Reinheit überhaupt vergrößern. Der Prozeß des Alterns wird dabei bei verschiedenen Teilen der einzelnen Teilchen im allgemeinen mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Wichtiger ist aber in diesem Falle die Tatsache, daß der Prozeß des Alterns in der Regel von äußeren Teilen eines jeden einzelnen Teilchens beginnen und nach dem Innern weitergehen wird. Je mehr ein ausgefälltes System altert, desto mehr werden seine wasserhaltigen Einschlüsse undurchlässig für die anderen Ionen und Moleküle, desto langsamer können die inneren Verunreinigungen in die Mutterlauge hineingehen bzw. sich mit den anderen Ionen und Molekülen der Mutterlauge austauschen. Dieser Umstand wird zweifellos bedingen, daß verschiedene Mengen der verschiedenen Verunreinigungen des Bariumsulfates besonders bei schnellerem Altern, z. B. bei schnellerer Erhitzung mit Salzsäure, auf eine solche Art und Weise in den Niederschlag eingeschlossen werden, daß sie weder durch längeres Erwärmen mit Salzsäure noch durch Auswaschen mit Wasser aus dem Niederschlag entfernt werden können[1]).

Das Verfahren von Njegovan zum Fällen bei extrem konz. Lösungen besitzt also alle Mängel eines starken Kompensationsverfahrens, vor allem

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **106**, 349, 353 (1936).

aber auch den Nachteil, daß es im allgemeinen unsicher in bezug auf die genaueren Ergebnisse bei stark veränderlichen Bedingungen ist.

Das Verfahren von Njegovan ist eine typische alte Methodik, eine solche der richtigen Ergebnisse, jedoch nicht des möglichst reinen Niederschlags - kein von Njegovan dargestellter Bariumsulfatniederschlag ist qualitativ und noch weniger quantitativ auf seine Reinheit untersucht worden. Das Njegovansche Verfahren steht im Gegensatz zu unserem Bestreben, möglichst reine Niederschläge zu wägen.

Zum Schluß möchte ich nochmals folgendes sagen. Falls man durch eine starke Verunreinigung der Niederschläge befriedigende Ergebnisse zu erhalten sich bemüht, wie das Njegovan tut, so ist es viel sicherer und besser, wenn man mit möglichst reinen Niederschlägen arbeitet und die Ergebnisse der Analyse entsprechend deutet bzw. korrigiert. Es werden zweifellos die Ergebnisse der Analyse sicherer sein, wenn man bei sorgfältiger Kritik mit einer möglichst geringen Menge der verschiedenen Verunreinigungen arbeitet, als wenn man ohne Kritik sich mit befriedigenden Ergebnissen begnügt.

Besprechung der gewichtsanalytischen Ausfällung von Bariumsulfat vom Standpunkt der Theorie der inneren Adsorption.

Ich habe gezeigt, daß die alte, nur befriedigende Ergebnisse suchende Methodik der Bearbeitung der gewichtsanalytischen Fragen verlassen und durch eine neue ersetzt werden muß, die auf der Grundlage des dispersen Baus aller realfesten Systeme aufbaut und bei deren Benutzung die unvermeidliche Verunreinigung aller Niederschläge erkannt und von uns beherrscht wird[1]).

Wie ich schon hervorgehoben habe, könnte man durch die in Frage kommende neue Methodik der Bearbeitung der analytischen Grundfragen schneller und durch weniger Versuche wertvolle, auch die Natur der Verunreinigungen beleuchtende Ergebnisse erzielen[2]).

Und tatsächlich konnte ich neuerlich durch meine Untersuchungen über die innere Adsorption in Bariumsulfat zeigen, daß man mit weniger Mühe zu denselben Schlußfolgerungen über die Bedingungen des Ausfällens von möglichst reinem Bariumsulfat kommen kann, zu denen man erst nach so vielen und langfristigen Untersuchungen über diese Bedingungen nach der alten Methodik gekommen ist, wobei ferner der größere Teil der letzten Untersuchungen überhaupt nicht zur Lösung der Grundfrage benutzt werden konnte und die Zeit für ihre Ausführung überhaupt verloren ist.

---

[1]) D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. **64**, 91 (1933). — [2]) D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. **64**, 91, 95 (1933).

Darüber hinaus kann noch folgendes gesagt werden: Während die nach den bisherigen Untersuchungen festgestellten Bedingungen des Ausfällens von Bariumsulfat fast rezeptmäßig angegeben sind und bei ihrer Beschreibung nicht ersichtlich ist, was für Abweichungen in der Zusammensetzung des Niederschlags eintreten, falls die vorgeschriebenen Bedingungen des Ausfällens nicht genau eingehalten werden, ist durch meine Untersuchungen der Prozeß des Ausfällens von Bariumsulfat bereits mit genügenden Einzelheiten geklärt und man kann die in Frage kommenden Abweichungen voraussagen.

Dieses Beherrschen des Fällungsprozesses ist besonders wichtig. Bei der experimentell und theoretisch begründeten Unvermeidlichkeit der Verunreinigung, sei es durch fremde, sei es durch eigene Ionen, aller festen Systeme (amorph, teilweise krystallinisch und krystallinisch je nach der Struktur, der Gegenwart von Makrokrystallen, Skeletten und amorphen Massen nach dem Habitus) bleibt der neuen Methodik der gewichtsanalytischen Fragen die Aufgabe, die Natur der Verunreinigung der verschiedenen Niederschläge zu erkennen, die Stärke dieser Verunreinigung zu vermindern und zu bestimmen und demgemäß die Ergebnisse der Analyse, die unter entsprechenden Bedingungen ausgeführt ist, zu deuten[1]).

In diesem Abschnitt werde ich versuchen, die bisher festgestellten Bedingungen des Ausfällens von möglichst reinem Bariumsulfat vom Standpunkt der Theorie der inneren Adsorption zu beleuchten. Ich werde mich dabei nur auf das Ausfällen von reinen Schwefelsäurelösungen beschränken.

1. Man fällt langsam aus einer kochenden, mit nicht zu viel Salzsäure angesäuerten Lösung aus, da kurz gesagt bei dieser Art und Weise der Ausfällung möglichst große Elementarkryställchen entstehen, die miteinander regelmäßig zu Prismen verwachsen und daher auch möglichst wenig verunreinigt sind.

Falls die Lösung kalt ist, so entstehen auch bei der langsamsten analytisch-chemischen Ausfällung aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung Skelette oder amorphe Massen[2]).

Falls die Lösung heiß, jedoch schnell ausgefällt wird, dann entstehen auch amorphe Massen, aber mit kleineren und zueinander unorientierten Elementarkryställchen. Wie wir gesehen haben[3]), können die größeren und unhomogener gebauten inneren Oberflächen der Skelette und amorphen Massen wie auch die in denselben eingeschlossenen größeren Capillaren und Vakuolen in der Regel stärker verunreinigt sein.

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **102**, 241, 261 (1935). [2]) D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **168**, 154 (1927). — [3]) D. Balarew, diese Ztschrft. **102**, 243 (1935).

Falls die zu fällende Lösung nicht mit Salzsäure angesäuert ist, können in den Niederschlägen meßbare Mengen von Bariumhydroxyd und Schwefelsäure an verschiedenen Stellen innerlich eingeschlossen sein[1]). Außerdem vergrößert die Salzsäure (zusammen mit den anderen Faktoren) die Löslichkeit des Bariumsulfats in der Mutterlauge während des Prozesses der Ausfällung; dadurch schafft sie günstigere Bedingungen zur Bildung von regelmäßigen Bariumsulfatprismen mit größeren Elementarkryställchen.

2. Man fällt aus einer verhältnismäßig verdünnten Lösung (etwa 400 *ccm*). Die Verdünnung ist einerseits eine Bedingung zur Verminderung der Geschwindigkeit der Bildung von Verwachsungskonglomeraten, wodurch regelmäßige Prismen entstehen, anderseits vermindert sie die Konzentration des Bariumchlorids in der Lösung, aus der sich das Bariumsulfatsystem abscheidet und unvermeidlich verunreinigt wird.

3. Die zu fällende Lösung darf nicht mit außerordentlich großen Mengen von Salzsäure angesäuert werden, da einerseits die Löslichkeit des Bariumsulfats sich dabei nach dem Fällen bedeutend vergrößert, anderseits die Elementarkryställchen in lockerer gebauten Prismen miteinander zu verwachsen beginnen, die mehr verunreinigt sind. Der letzte Umstand wird durch die Tatsache bestätigt, daß die aus einer an Salzsäure reicheren Mutterlauge entstehenden Prismen größere Mengen innerlich eingeschlossenen Wassers enthalten als die aus einer an Salzsäure ärmeren Mutterlauge gebildeten.

4. Falls es sich um eine gewöhnliche gravimetrische Bestimmung des Sulfat-Ions handelt, so sind die Ergebnisse der Analyse befriedigend, falls man mit einer 10%igen Bariumchloridlösung ausfällt, da der geglühte Niederschlag dabei nur etwa 0,02% Bariumchlorid enthält. Falls man eine größere Reinheit des Niederschlags erstrebt, so kann man das innerlich eingeschlossene Bariumchlorid in dem geglühten Niederschlag nach G. A. Hulett und L. H. Duschak[2]) bestimmen und das allgemeine Gewicht entsprechend korrigieren.

5. Wir müssen hier hervorheben, daß nur die geglühte Bariumsulfatmasse, die auf die eben beschriebene Weise dargestellt worden ist, Barium- und Chlor-Ionen in praktisch genauem stöchiometrischen Verhältnis enthält. Der nicht geglühte Niederschlag und auch die unter anderen Bedingungen dargestellten Niederschläge können, wie wir schon gesehen haben, entweder einen Überschuß von Barium- oder einen solchen von Sulfat- bzw. Chlor-Ion enthalten[3]).

---

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **107**, 85, 90 (1936) — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **40**, 196 (1904); vgl. auch diese Ztschrft. **56**, 235 (1917). — [3]) E. T. Allen und J. Johnston, Ztschrft. f. anorg. Chem. **69**, 102 (1911); vgl. diese Ztschrft. **50**, 184 (1911).

Man braucht zum Ausfällen einen größeren Überschuß an Bariumchlorid, um die Löslichkeit des Bariumsulfats in der Mutterlauge, vor allem in einer solchen, die insbesondere Salzsäure enthält, zu vermindern.

In 400 *ccm* reinem Wasser löst sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,001 *g* Bariumsulfat auf.

Zur möglichst vollkommenen Verhinderung eines Einschlusses von Bariumhydroxyd im Niederschlag muß man die heiße Bariumchloridlösung, mit der man ausfällt, auch mit etwas Salzsäure ansäuern.

6. Man erwärmt das gefällte System auf einem Wasserbad. Dabei findet einerseits ein Zusammenschluß der freien schwimmenden Teilchen in größere Prismen, anderseits eine bessere Orientierung und zugleich damit ein stärkeres Verbleiben der oberflächlich liegenden Elementarkryställchen in den Verwachsungskonglomeraten statt und endlich ist im allgemeinen eine Vergrößerung der Elementarkryställchen des Systems zu beobachten.

7. Man wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus bis zum Verschwinden der Cl′-Reaktion im Waschwasser; dieses Ziel ist im vorliegenden Falle nach 10—15 Auswaschungen erreicht. Das Auswaschen dauert so lange Zeit bzw. geht so schwer vor sich, weil dabei auch ein Teil des in den oberflächlich liegenden Schichten der Krystallprismen adsorbierten Bariumchlorids ausgewaschen wird. Die größte Masse des innerlich adsorbierten Bariumchlorids wird fest in dem Innern des Niederschlags zurückgehalten[1]).

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen kann man die Frage nicht mit Sicherheit beantworten, ob das ganze Bariumchlorid innerlich adsorbiert ist oder ob ein Teil dieses Salzes in die festen Bindungen, die Ecken, die Kanten und die Oberflächen der Verwachsungskonglomerate entsprechend eingebaut ist.

Man braucht in diesem Falle heißes Wasser, obwohl dieses Wasser Bariumsulfat mehr auflöst als kaltes; dies geschieht vielleicht aus dem Grund, weil die Geschwindigkeit des Auswaschens mit der Erhöhung der Temperatur des Wassers schneller zunimmt als die Vergrößerung der Fehler infolge der Löslichkeit des Bariumsulfats.

Hier muß noch auf folgende zwei Umstände aufmerksam gemacht werden.

Falls man bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Skelette und auf oben beschriebene Weise dargestellte rhombische Prismen mit Leitfähigkeitswasser versetzt, so zeigen die Ausmessungen der Leitfähigkeit der so entstandenen Suspensionen, daß im ersten Fall, vielleicht wegen der außerordentlich großen äußeren Oberflächen der Skelettmassen, die Sättigung schon nach 10 Min. erreicht ist, während sie im zweiten Fall erst nach einer halben bis einer ganzen Stunde zu beobachten ist.

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **101**, 161 (1935).

Die nach der oben beschriebenen Weise dargestellten Niederschläge haben also den Vorteil, daß bei ihnen der Verlust, der auf die Löslichkeit des Bariumsulfats beim Auswaschen mit heißem Wasser zurückzuführen ist, wegen der geringeren Geschwindigkeit des Auflösens kleiner ist.

Die in der Kälte erhaltenen Niederschläge können in der Regel leichter peptisieren[1]) so daß sie beim analytisch-chemischen Auswaschen, besonders wenn sie unter bestimmten Bedingungen gewonnen sind, meßbar peptisieren können, während die auf die oben beschriebene Weise ausgefällten Prismen erst nach jahrelangem Auswaschen bei hoher Temperatur peptisieren[2]): bei gewöhnlichem analytischen Auswaschen können diese Prismen also überhaupt keine Submikronen abgeben, besonders wenn der Niederschlag längere Zeit zusammen mit der Mutterlauge auf dem Wasserbad stehen gelassen wurde.

8. Man glüht den Niederschlag schwach mit einem Teclubrenner bis zum konstanten Gewicht.

Dieses Glühen genügt nur für die in der oben beschriebenen Weise hergestellten Bariumsulfatprismen. Wenn der Niederschlag durch Bariumhydroxyd oder Schwefelsäure oder Kaliumsulfat usw. verunreinigt ist, so kann man sogar nach monatelangem Erhitzen bei der Temperatur schwacher Rotglut (800—900°) kein konstantes Gewicht erhalten[3]). Dieser letzte Umstand steht im Zusammenhang damit, daß bei der Erhöhung der Temperatur eine langsame Rekrystallisierung der Masse stattfindet, bei der neue Mengen von den in den ganz engen Capillaren innerlich adsorbierten bzw. eingeschlossenen Verunreinigungen in einen neuen Zustand übergehen, aus dem sich ein Teil wieder verflüchtigen kann.

Bei der in Frage stehenden Rekrystallisierung könnte auch ein Teil der in den verschiedenen Teilchen des Niederschlags eingeschlossenen Verunreinigungen miteinander reagieren.

Man könnte übrigens erwarten, daß, falls man noch einige typische Fällungsprozesse nach der neuen Methodik untersucht, überhaupt der Prozeß des Ausfällens der analytisch-chemischen Niederschläge geklärt wird, so daß durch die dabei festgestellten allgemeinen Gesetze die Bedingungen des Ausfällens aller Niederschläge mit geringsten und bestimmten Verunreinigungen vorausgesagt oder durch verhältnismäßig einfache Untersuchungen genau bestimmt werden können.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt,

1. daß es zweckmäßig ist, die äußere Adsorption (kurz Adsorption genannt) von der inneren Adsorption zu unterscheiden:

[1]) D. Balarew, Ztschrft. f. physik. Chem. B. **28**, 78 (1935). — [2]) D. Balarew, A. Koluschewa, R. Totewa und B. Srebrow, Kolloid-Beihefte **33**, 279 (1931). — [3]) D. Balarew, diese Ztschrft. **101**, 161, 169 (1935).

2. daß der Begriff „Sorption" in der Literatur in verschiedenem Sinne angewendet wird und daher Unklarheit in sich birgt;

3. daß in allen Fällen, in denen man von einer Sorption spricht, in der Tat eine innere Adsorption vorliegt;

4. daß das Winklersche Verfahren zur quantitativen Analyse mit nicht geglühten Niederschlägen keine Bedeutung für die Theorie und Praxis der Gewichtsanalyse haben kann;

5. daß das Njegovansche Verfahren zum Fällen aus extrem konz. Lösungen ein ausgesprochenes Kompensationsverfahren ist und

6. daß die neue Methodik der Bearbeitung der gewichtsanalytischen Fragen, die auf dem kolloiddispersen Bau aller Realkrystallsysteme aufbaut und deren Hauptzweck es ist, den Prozeß der Fällung zu erklären und zu beherrschen, viele Vorzüge besitzt im Vergleich zur alten Methodik, die sich nur mit befriedigenden Ergebnissen begnügt. An einem Beispiel, dem Ausfällen von Bariumsulfat aus reiner Schwefelsäurelösung, wurde gezeigt, daß man wirklich nach dem neuen Verfahren viel sicherer und schneller zu wertvollen Ergebnissen gelangt als nach dem alten.

Sofia. Institut für anorganische Chemie der Universität.

Zur Titrationstheorie der verdünnten Lösungen.

Von

Professor **I. W. Arbatsky**, Berlin.

[Eingegangen am 22. August 1938.]

Vielfach bedient man sich beim Titrieren (bei der Acidimetrie und Alkalimetrie) nur eines Indikators bei sehr verschiedenen Konzentrationen der zu untersuchenden Stoffe und läßt dabei den Verdünnungsgrad und den Einfluß der Hydrolyse ganz außer acht. Die vorliegende Arbeit soll nun zeigen, daß es durchaus notwendig ist, auf diese Umstände zu achten. In der Arbeit wird die allgemeine Methode der Bestimmung des p_H-Wertes in Abhängigkeit von dem Verdünnungsgrad mitgeteilt. Weiter wird, unter Außerachtlassung der Hydrolyse der Salze, die Größe der entsprechenden Fehler festgelegt; es werden ferner die entsprechenden Korrekturwerte angegeben, und es wird ein Indikator angegeben, der es ermöglichen soll, ohne Korrekturen und bei genügender Genauigkeit zu arbeiten.

Die Hydrolyse der Salze ist ausführlich in den Büchern von N. Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen (Stuttgart 1914) und von L. Michaelis, Die Wasserstoffionen-Konzentration. Teil I. Die theoretischen Grundlagen (Berlin 1922) behandelt. Auf Grund der dort angeführten Formeln habe ich die

Tabelle I berechnet. Wenn man diese Tabelle aufmerksam studiert, so kann man eine bestimmte Gesetzmäßigkeit feststellen, wonach sich auf der Diagonale nach unten rechts gleiche Zahlenwerte befinden. Die Tabelle kann also ohne zusätzliche Berechnungen auf schwächere Konzentrationen Anwendung finden. Bei beliebigem Wert für K und genügender Verdünnung nähert sich der p_H-Wert der Zahl 7,0.

Tabelle I.
Zahlentafel über die p_H-Werte.

pK	pC =	0	1	2	3	4	5	0
	C= / K=	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
1	10^{-1}	7,52	7,15	7,02	7,002	7,000	7,000	7,000
2	10^{-2}	8,00	7,52	7,15	7,02	7,002	7,000	7,000
3	10^{-3}	8,50	8,00	7,52	7,15	7,02	7,002	7,000
4	10^{-4}	9,00	8,50	8,00	7,52	7,15	7,02	7,002
5	10^{-5}	9,50	9,00	8,50	8,00	7,52	7,15	7,02
6	10^{-6}	10,00	9,50	9,00	8,50	8,00	7,52	7,15

C = die Konzentration in n.
K = die Dissoziationskonstante des schwächeren Bestandteils.

Diese Betrachtung besagt, daß der Satz ausgesprochen werden kann: „daß bei einem beliebigen Wert für K, bei unendlich starker Verdünnung, der Wert für p_H sich unendlich dem Zahlenwert 7,0 nähert."

Diese Tatsache wird bei der Wahl der Art der graphischen Darstellung berücksichtigt, wobei versetzte logarithmische Koordinaten benutzt werden, und zwar werden auf der Abszissenachse die Konzentrationen in logarithmischen Werten und auf der Ordinatenachse die logarithmischen Werte nicht für den p_H-Wert, sondern für p_H minus 7 ($p_H - 7$) aufgetragen. Auf diese Weise erhält man dort, wo eine logarithmisch ausgedrückte Eins sich befindet, in Wirklichkeit den p_H-Wert 8, und dort, wo 0,1 angegeben ist, jetzt den p_H-Wert 7,1.

Der oben erwähnte Satz erhält seine Bestätigung, indem die Werte für die unendlich starke Verdünnung im Unendlichen liegen, wobei der Wert 7 ebenfalls ins Unendliche rückt (Abb. 25, S. 119).

In der Abbildung werden die Werte der Tabellen eingetragen, und es bilden sich Kurvenscharen. Diese Scharen besitzen die Eigenschaft der Äquidistanz in der Richtung der Abszisse, d. h. daß jede Kurve, wenn sie um eine logarithmische Einheit verschoben wird, mit einer anderen gezeichneten Kurve zusammenfällt. Diese Eigenschaft ist die Folge der Gleichheit in der Richtung der Diagonale, die wir bei der Besprechung der Tabelle I erwähnten. Die Eigenschaft der Äquidistanz erleichtert die Benutzung der Diagramme sehr.

Die Art, wie diese doppelt logarithmischen Bilder benutzt werden können, werde ich an einem einzelnen Beispiel besprechen, das eine große praktische Bedeutung hat, und zwar an der Titration von Car-

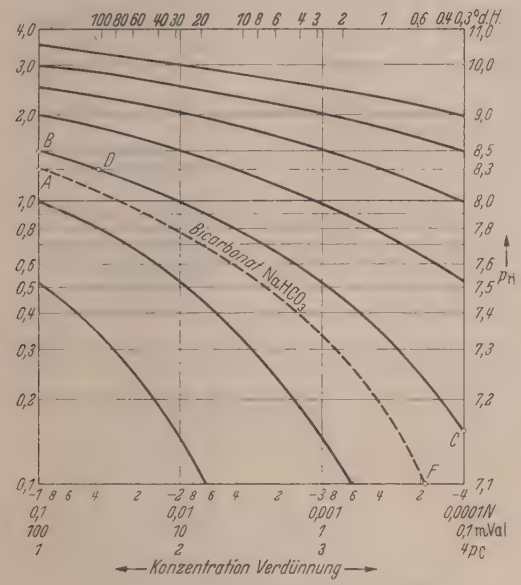


Abb. 25.

bonaten. Auf diese Art der Benutzung braucht aber das Verfahren nicht begrenzt zu sein, vielmehr kann es in jedem anderen beliebigen Falle Anwendung finden.

Die Abb. 26 zeigt die Abhängigkeit des p_H-Wertes von Kohlendioxyd und Natriumcarbonat in einer 0,1 n-Lösung, die nach I. M. Kolthoff[1]) festgelegt ist. Wie es auf dem Diagramm zu ersehen ist, beträgt der p_H-Wert 8,3, wenn nur Bicarbonate vorhanden sind, d. h. wenn der Bestand an Kohlendioxyd und Natriumcarbonat gleich je 50% ist. Das ist der Grund, warum bei der Titration empfohlen wird, Phenolphthalein zu gebrauchen, das den Grenzwerten von 8,2 bis 10,0 entspricht (Farblos-Rot).

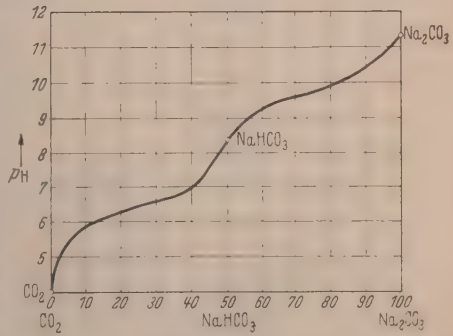


Abb. 26.

[1]) Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl., S. 121 (1926).

Untersuchen wir jetzt, welchen p_H-Wert das Bicarbonat in einer nicht 0,1 n-Lösung, sondern in einer Lösung anderer Konzentration haben wird.

Um diese Aufgabe an Hand des Diagramms lösen zu können, wird eine gestrichelte Linie für $p_H = 8{,}3$ bis zum Schnitt mit der Abszisse 0,1 n in dem Punkte A und mit der Kurve BC, die bei $p_H = 8{,}5$ ihren Anfang (Punkt B) nimmt, in dem Schnittpunkt D gezogen. Von beliebigen Punkten der Kurve BC stechen wir das Stück AD horizontal nach links ab und erhalten auf diese Weise die Kurve AF, die den p_H-Wert des Bicarbonats ($NaHCO_3$) bei verschiedenen Konzentrationen darstellt. Der Anschaulichkeit wegen stellen wir die Tabelle II auf. In dieser Tabelle ist die Konzentration auch mittels der Äquivalente der deutschen Härtegrade, die in der Praxis üblich sind, ausgedrückt.

Diese Tabelle lehrt, daß der p_H-Wert sich sehr weit von 8,3 entfernt; als einen Mittelwert kann man den Zahlenwert 7,6 annehmen. Es ist also unangebracht, sich bei der Analyse des Wassers des Phenolphthaleins zu bedienen; es empfiehlt sich vielmehr, das übliche Phenolphthalein durch α-Naphtholphthalein zu ersetzen, das den Grenzwerten 7,5 bis 8,7 entspricht (Farblos-Grünlichblau).

Tabelle II.

Tabelle über die p_H-Werte des Natriumbicarbonats bei verschiedenen Konzentrationen.

p_H-Werte	8,3	8,0	7,9	7,8	7,7	7,6
Konzentration in n . .	0,1	0,028	0,0174	0,0114	0,0072	0,0042
„ „ mVal/l	100	28	17,4	11,4	7,2	4,2
„ „ ^{0} d. H.	280	79	49	32	20	11,8

p_H-Werte	7,5	7,4	7,3	7,2
Konzentration in n . .	0,0024	0,0015	0,0008	0,0004
„ „ mVal/l	2,4	1,5	0,8	0,4
„ „ ^{0} d. H.	6,7	4,2	2,2	1,1

Um sich einerseits davon zu überzeugen, daß so verfahren werden muß, anderseits aber um eine Methode zu finden, um die notwendigen Korrekturen bei dem Gebrauch von Phenolphthalein durchführen zu können, wird die Untersuchung der Erscheinungen noch weiter geführt.

Unter Benutzung der versetzten logarithmischen Koordinaten, die schon einmal bei der Erläuterung der Abb. 25 (S. 119) erwähnt worden sind, tragen wir die Kurve für die p_H-Wertkurve (Abb. 26, S. 119)

in 0,1 n-Lösung auf. Es entsteht die Kurve pC = 1, die in der Abb. 27 wiedergegeben ist.

Unter Ausnutzung der Kurven, die in der Abb. 25 eingetragen sind, tragen wir Kurven für verschiedene Konzentrationen auf: für 0,1 n-Konzentration pC = 2; für 0,001 n-Konzentration pC = 3 und 0,0001 n-Konzentration pC = 4. Die aufmerksame Untersuchung dieser Kurven ergibt, daß, wenn der p_H-Wert für das Bicarbonat des Natriums in einer 0,1 n-Lösung gleich 8,3 ist, der p_H-Wert für schwächere Lösungen nicht 8,3, sondern niedriger ist. Wo der p_H-Wert 8,3 liegt, dort ist ein Gemisch mit dem Carbonat. Der Punkt, der diese Beziehung (p_H-Wert = 8,3) fixiert, bewegt sich mit der Verkleinerung der Konzentration dem Natriumcarbonat zu. Als Folge solcher Verfahren entstehen falsche Analysendaten. Betrachten wir den p_H-Wert 7,6, so müssen wir feststellen, daß die Abweichung bedeutend kleiner ist, und

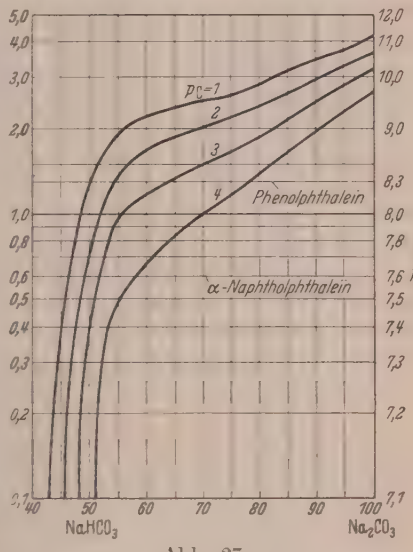


Abb. 27.

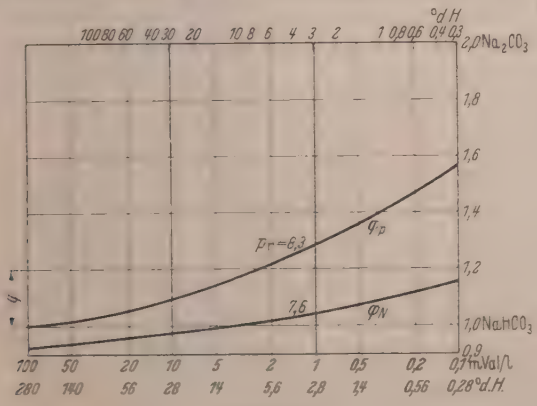


Abb. 28.

daß deshalb der Indikator α-Naphtholphthalein für diese Wasseranalysen viel vorteilhafter ist und viel größere Vorzüge aufweist. Um die Größe der Fehler feststellen zu können, wollen wir noch ein Diagramm aufstellen (Abb. 28).

Auf der Abszissenachse in der horizontalen Richtung werden im logarithmischen Maßstab die Konzentrationen C aufgetragen. Diese Konzentrationen werden in den Werten mVal/*l* aufgetragen, oder auch für den Gebrauch der Praktiker in den Äquivalenten der deutschen Härtegrade (° d. H.). Auf der Ordinatenachse, d. h. vertikal, werden die Abstände zwischen der Linie, die das Bicarbonat darstellt, in diesem Falle zwischen der Abszisse und dem Punkt für den p_H-Indikator, linear aufgetragen, für das Phenolphthalein 8,3 und für das α-Naphtholphthalein 7,6, wobei als Einheit die Entfernung zwischen der Linie des Bicarbonats und der Linie für Kohlendioxyd angenommen wird (siehe Abb. 28). Es entstehen zwei Kurven der Werte φ für zwei Indikatoren. Die Linie des Phenolphthaleins tangiert die Linie, die für das Bicarbonat ihre Gültigkeit hat, in dem Punkte C — 0,1 n, oder auch anders geschrieben 10 mVal/*l*. Die Linie, die für α-Naphtholphthalein ihre Gültigkeit hat, schneidet die Linie für Bicarbonate in dem Punkte C = 4,2 mVal/*l*.

Diese Kurven können unmittelbar für die Berechnungen benutzt werden. Um diese letzteren zu vereinfachen und um die Handhabung bequemer zu machen, können Umgestaltungen vorgenommen werden. Der Gebrauch dieser Kurven zum Zweck der Feststellung der Fehlergrößen erhellt aus folgender Erklärung, die zweckmäßig an Hand der Zeichnung (Abb. 29) erfolgt. Der Punkt A stellt die Kohlensäure (CO_2) dar, der Punkt B veranschaulicht das Bicarbonat. Die Strecke AB gilt als Einheit. Da Lösungen schwacher Konzentration behandelt werden, so wird der Punkt $p_K = 8{,}3$ nicht mit dem Punkte B zusammenfallen. Dieser Punkt kommt etwas weiter nach rechts zu liegen, nehmen wir an, in dem Punkte C, wobei die Strecke BC mit dem Buchstaben q bezeichnet wird.

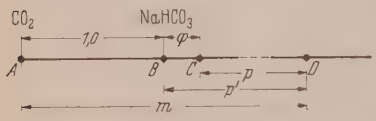


Abb. 29.

Wählen wir für die Beschaffenheit des Wassers den Punkt D — dieser Punkt kann in beliebiger Entfernung von dem Punkte C liegen — dann erhalten wir die Titrationsdaten wie folgt: DC = p und AD = m. Wir wissen, daß p keine wahren Werte liefert, daß p nur scheinbar ist und daß der richtige Wert p′ gleich der Strecke BD ist. Weiter nehmen wir, um die Betrachtungen zu vereinfachen, an, daß der Wert für m der richtige ist. Die Betrachtung über die Richtigkeit dieses Wertes gehört nicht hierher.

Es können folgende aus den Kurven abgeleitete Gleichungen aufgestellt werden.

$$\frac{AB}{AC} = \frac{1}{1+\varphi} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Daraus ergibt sich

$$AB = \frac{AC}{1+\varphi} = \frac{m-p}{1+\varphi} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

und weiter

$$p' = p_{Wahre} = AD - AB = m - \frac{m-p}{1+\varphi} \quad \ldots\ldots (3)$$

Um die Formel zu vereinfachen, führen wir eine neue Bezeichnung ein $\varphi_1 = \frac{1}{1+\varphi}$, dann $\psi = 1 - \varphi$, $\psi = \frac{\varphi}{1+\varphi}$ und erhalten dann endgültig:

$$p' = m - \varphi_1 (m-p) + p - p = p + \psi (m-p) \quad \ldots (4)$$

$$p' = p + \Delta p; \quad \Delta p = \psi (m-p) \quad \ldots\ldots (4a)$$

Nachdem die wahren Werte für p′ festgelegt sind, werden die anderen Berechnungen nach üblichen Formeln durchgeführt. Um von der Benutzung der graphischen Berechnung absehen zu können, werden folgende Formeln vorgeschlagen; in diesen Formeln bedeutet m die Methylorangealkalität ausgedrückt in mVal/l, und M = Methylorangealkalität in ^{0} d. H.

$$\psi_t = \frac{0{,}69}{(m-p)^{0{,}1}} - 0{,}495 \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

$$\psi_t = \frac{0{,}765}{(M-P)^{0{,}1}} - 0{,}495 \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

Alle Berechnungen können leicht mit dem Rechenschieber durchgeführt werden.

Wie weit diese Formeln die Wirklichkeit darstellen, kann aus der Tabelle III (S. 124) entnommen werden, indem die Zeilen 4 und 6 verglichen werden. Die Differenz dieser Werte ist in der Zeile 7 niedergelegt. Um zu veranschaulichen, wie wertvoll die Einfügung von Korrekturen ist, sind folgende Berechnungen durchgeführt: Man nimmt Soda (Na_2CO_3) nach der Analyse in verschiedenen Konzentrationen. Für Soda gilt die Gleichung $2p = m$; $2p'$ ist aber größer als m und deswegen erhalten wir in der Lösung mit den Korrekturen einen bestimmten Anteil an Natriumhydroxyd, der als Charakteristik für den entstandenen Fehler gelten kann. Diese Daten sind in der Zeile 8 unter mVal/l und in der Zeile 9 in den den deutschen Graden äquivalenten Werten zusammengefaßt. Wollte man diese Fehler in Prozenten der gesamten Alkalität ausdrücken, so würde man die Werte der Zeile 11 erhalten. Alles das muß beachtet werden, wenn man die Ergebnisse der Analysen, besonders derjenigen des enthärteten Wassers, beurteilen will.

Das Gesagte kann wie folgt kurz zusammengefaßt werden. Wenn man einen Fehler von 2 –3^0 d. H. für unwesentlich hält, so kann man das Wasser mit Phenolphthalein analysieren, ohne Korrekturen vorzunehmen.

Der Frage über die unentbehrlichen Korrekturen bei der Bestimmung der freien Kohlensäure nach dem Verfahren von Tillmans wird ein besonderer Artikel gewidmet.

Tabelle III.

Phenolphthalein.

1	Die wahre Konzentration	in mVal/l	50	20	10	5	2	1	0,5
2	$B' = 2\,(m - p')$	in ^{0} d. H.	140	56	28	14	5,6	2,8	1,4
3	Kennziffer φ		0,012	0,050	0,091	0,144	0,228	0,289	0,360
4	Kennziffer $\psi = \frac{\varphi}{1+\varphi}$		0,0119	0,0476	0,0833	0,1260	0,1860	0,2240	0,2650
5	Scheinbare Konzentration B $B = \frac{B'}{1-\psi} = 2\,(m-p)$		50,6	21,0	10,91	5,72	2,456	1,284	0,680
6	Kennziffer ψ_f (nach Formel) $\psi_f = \frac{0{,}69}{(m-p)^{0{,}3}} - 0{,}495$		0,0045	0,050	0,087	0,126	0,180	0,226	0,274
7	$\Delta\psi = \psi - \psi_f$		+ 0,007	- 0,002	0,004	0	0,006	- 0,002	0,009

Nach den Analysendaten war nur Soda: $2p - m = 0$ und $2P - M = 0$.
In Wirklichkeit $x = 2p' - m$; wenn plus = Ätznatron, wenn minus = Bicarbonat.

8	$2p' - m = 2\psi\,(m-p)$ in mVal/l	+ 0,602	+ 0,935	+ 0,868	+ 0,664	+ 0,456	+ 0,289	+ 0,180
9	$2P' - M = 2\psi\,(M-P)$ in ^{0} d. H.	+ 1,80	+ 2,62	+ 2,46	+ 2,10	+ 1,28	+ 0,810	+ 0,504
10	Meßfehler %	0,1	0,25	0,50	1,0	2,5	5,0	10,0
11	Analysenfehler $= 100\frac{(8)}{(1)}$ %	1,3	4,7	8,8	15,0	22,8	29,0	35,9

Tabelle IV.

α-Naphtholphthalein.

1	Die wahre Konzentration	in mVal/*l*	50	20	10	5	2	1	0,5
2	$B' = 2\,(m - p')$	in °d. H.	140	56	28	14	5,6	2,8	1,4
3	Kennziffer φ		− 0,061	0,040	0,020	− 0,003	+ 0,020	+ 0,043	+ 0,072
4	Kennziffer $\psi = \frac{\varphi}{1+\varphi}$		0,0645	0,0417	+ 0,0204	0,0030	+ 0,0196	+ 0,0412	+ 0,0672
5	Scheinbare Konzentration B $B = \frac{B'}{1-\psi} = 2\,(m - p)$		48.0	19,2	9,8	5,0	2,04	0,96	0,48
6	Kennziffer ψ_t (nach Formel) $\psi_t = \frac{0,12}{\sqrt[4]{m - p}} - 0,10$		0,0458	0,0318	0,0193	0,0045	+ 0,0194	0,0442	0,0619
7	$\Delta\psi = \psi - \psi_t$		0,0183	0,0099	+ 0,0011	+ 0,0015	+ 0,0002	+ 0,0030	0,0053

Nach den Analysendaten war nur Soda: $2p = m$; $O: 2P = M = O$.
In Wirklichkeit $x = 2p' + m$; wenn plus = Ätznatron, wenn minus = Bicarbonat.

8	$2p' - m = 2\psi\,(m - p)$ in mVal/*l*	0,310	0,253	+ 0,198	0,015	+ 0,040	+ 0,040	+ 0,032
9	$2P' + M = 2\psi\,(M + P)$ in °d. H.	− 0,87	− 0,71	− 0,55	− 0,04	+ 0,11	+ 0,11	+ 0,09
10	Meßfehler %	0,1	0,25	0,50	1,0	2,5	5,0	10,0
11	Analysenfehler $= 100\,\frac{(8)}{(1)}$ %	0,62	1,25	1,98	3,0	2,0	4,0	6,4

Eine gleiche Tabelle ist für den Indikator α-Naphtholphthalein aufgestellt worden (siehe Tabelle IV, S. 125). Die Formeln für ihn sind die folgenden:

$$\psi_t = \frac{0{,}12}{\sqrt[4]{m - p}} - 0{,}10 \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

$$\psi_t = \frac{0{,}155}{\sqrt[4]{M - P}} - 0{,}10 \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

Wie wir schon gesehen haben, ist der Verlauf der Kurve für ihn bei kleinen Konzentrationen ein ganz anderer, weil bei einer Konzentration von weniger als 10 mVal/l (28° d. H.) sich sehr genaue Werte ergeben.

Die Fehler, die sich infolge der Nichtübereinstimmung mit den Ergebnissen, die bei der Analyse mit diesem Indikator erhalten worden sind, ergeben, überraschen durch ihre Kleinheit.

Besonders charakteristisch ist der Vergleich des prozentualen Fehlers der Analyse mit dem prozentualen Fehler bei der Ablesung (siehe Zeilen 10 und 11 in den Tabellen III und IV, S. 124/125).

In der vorliegenden Arbeit sind der Einfachheit wegen kleine Ungenauigkeiten in Kauf genommen worden, um die Beschreibung einfacher zu gestalten. Der Verfasser hat zu diesem Mittel greifen müssen, weil er als russischer Emigrant leider bis jetzt kein Laboratorium zur Verfügung hat, um die Ausgangswerte sowohl für den p_H-Wert 8,3 für das Bicarbonat der 0,1 n-Lösungen als auch andere Werte für den p_H-Wert ermitteln zu können. Deswegen ist eine genaue Bearbeitung nicht möglich.

Der Verfasser wendet sich daher an die Leser, die die Möglichkeit haben, genaue Laboratoriumsuntersuchungen durchzuführen, mit der Bitte um experimentelle Nachprüfung.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie der Titrierung schwacher Lösungen wird durchgearbeitet. Ferner werden die Methoden zur Feststellung der Größe der Fehler sowie der Bestimmung der notwendigen Korrekturen mitgeteilt.

2. Ein Beispiel (nämlich die Titrierung der Carbonate) mit Hilfe der Indikatoren Phenolphthalein und α-Naphtholphthalein wird genauer besprochen; die Formeln zur Berechnung der Korrekturen werden angegeben. Die Vorzüge des zuletzt genannten Indikators werden erläutert.

3. Es wird festgestellt, daß die Benutzung des Phenolphthaleins ohne Korrekturen bei der Titrierung der Carbonate in Lösungen schwächer als 0,04 (40 mVal/l oder 110° d. H.), nur dann zulässig ist, wenn ein Fehler von der Größenordnung 0,7—1,0 mVal/l, d. h. 2—3° d. H. unwesentlich ist. In allen anderen Fällen ist es notwendig, entweder eine Korrektur in die Berechnung einzufügen oder den Indikator α-Naphtholphthalein zu gebrauchen.

Über tyndall- und fluorescenzphotometrische Messungen zur Bestimmung geringer Substanzmengen.

Von

E. Herzfeld.

Aus dem Chemischen Institut der Kgl. Universität Genua.
(Direktor: Prof. Dr. L. Rolla.)

[Eingegangen am 19. September 1938.]

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich verschiedene Vorschläge gemacht, die es ermöglichen sollten, in kolloiden Lösungen den Tyndalleffekt und in fluorescierenden Flüssigkeiten die Fluorescenz zu messen. Die Messungen wurden mit einem zweistufigen Universalcolorimeter der Firma E. Leitz, Wetzlar, mit Nephelometeransatz und fluorescierenden und opalescierenden Glasstäben mit verschieden starken Trübungen verwendet.

Wie aus den späteren Veröffentlichungen[2]) ersichtlich ist, konnten mit obiger Methode Pepsin-, Trypsin- und Lipasebestimmungen sowie andere Untersuchungen mit großer Empfindlichkeit erfolgreich durchgeführt werden.

Bei der Fortführung dieser Arbeiten zeigte es sich, daß eine Reihe von Verbesserungen bzw. Vereinfachungen möglich ist. Herr Prof. Dr. Luigi Rolla stellte mir bereitwilligst die notwendige Einrichtung für diese Arbeiten zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen möchte.

Es wurde folgende Apparatur benutzt: Es stand ein einstufiges Leitz-Colorimeter-Nephelometer zur Verfügung. Anstatt der beigegebenen Lampe wurde als Lichtquelle eine kleine Quarzlampe verwendet, aus der nach entsprechender Abschirmung die Lichtstrahlen mit passenden Linsen parallel auf die Quarzgefäße geworfen wurden. Die etwa 2 *ccm* fassenden Quarzgefäße nebst Behälter wurden bei der Untersuchung nicht in die im Nephelometeransatz vorhandenen Löcher, sondern an die beiden Plätze der Colorimetergefäße direkt unter die Tauchglasstäbe gestellt. Hierbei mußte beachtet werden, daß das Quarzlicht stets senkrecht mit gleicher Intensität gleichzeitig beide Quarzgefäße beleuchtete. Durch vorsichtige Einstellung (auf schwarzer Grundlage) der mit der gleichen Lösung (je 2 *ccm*) beschickten Quarzgefäße mußte bei richtiger Beleuchtung Intensitätsgleichheit mit der gleichen Fensteröffnung gefunden werden (5 *mm*:5 *mm*, 10 *mm*:10 *mm*). Nach

[1]) Biochem. Ztschrft. **232**, 78 (1931); vgl. diese Ztschrft. **95**, 349 (1933). — [2]) Biochem. Ztschrft. **251**, 384 (1932); Strahlentherapie **46**, 343 (1933); Mikrochemie **14**, 245 (1933/34); Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 244 (1934); vgl. diese Ztschrft. **103**, 146 (1935); Mikrochemie **15**, 227 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 382 (1936).

wiederholter Ausführung eines solchen Leerversuches ist auch der Nullpunkt des Apparates festgestellt. Schwankungen in der Intensität der Quarzlampe kommen kaum in Betracht, da ja gleichzeitig beide Gefäße beleuchtet werden. Die Ablesungen waren sehr scharf. Bei völliger Schließung der Fenster waren beide Gesichtshälften dunkel, und schon ganz schwache Tyndall- oder Fluorescenzeffekte gaben deutliche Ausschläge.

Zum besseren Verständnis der zu beschreibenden Versuchstechnik mögen einige hierher gehörende, in den oben erwähnten Arbeiten niedergelegte Erkenntnisse kurz zusammengefaßt werden. Für tyndallphotometrische Untersuchungen kamen nur durchsichtige, echte kolloide Lösungen in Betracht. Bei Suspensoiden mit milchiger Trübung, bei denen sogar beim Zentrifugieren Abscheidungen erhalten werden konnten, wurde der Trübungsgrad colorimetrisch (im durchfallenden Licht Gelbfärbung) mit einem Standard-Glasstab (Leitz) oder einer geeigneten, geeichten Vergleichslösung, z. B. Mastixsol, gemessen. So konnten z. B. in Bakterienkulturen die Bakterientrübungen colorimetrisch und nach dem Zentrifugieren der Bakterien und Abgießen der durchsichtigen kolloiden Lösungen (Proteine, Albumosen, Peptone usw. enthaltend) tyndallmetrisch charakterisiert werden. Auch die Überführung hochdisperser Kolloide in einen grobdispersen Zustand läßt sich sehr deutlich nachweisen. Ebenso kann die Gerinnung einer Fibrinogenlösung zahlenmäßig verfolgt werden. Ich beabsichtige auch mit dieser Methodik die Feststellung gewisser Ultravirus-Arten im Vergleich mit ihrem sterilen Nährboden. Der „Tyndallwert" dürfte auch bei der Beurteilung von Seren, Toxinen, Antitoxinen usw. ein wertvolles Charakteristikum sein. Schließlich sollte man besonders in der Technik der Kunstseidenindustrie den jeweiligen Zustand (Reife) ihrer kolloiden Lösungen tyndallmetrisch kontrollieren.

Bei der analytischen Auswertung wurde stets nach dem gleichen Prinzip vorgegangen. Die zu prüfende Substanz wurde mit 50%igem Glycerin verdünnt und in jedem Röhrchen dieser Verdünnungsreihe eine empfindliche Reaktion ausgeführt. Da Glycerin die Reaktion hemmt und bei Fällungsreaktionen die Ausflockung zunächst verhindert, entstehen meistens kolloide Lösungen. Nun füllt man in das eine Quarzgefäßchen die Lösung des Leerversuches und vergleicht sie, vom letzten Röhrchen der Verdünnungsreihe angefangen, nacheinander mit dem Inhalt aller Röhrchen im Tyndallmeter. Wenn z. B. die Fensteröffnung der Leerprobe 5 *mm* betrug und Intensitätsgleichheit z. B. bei den letzten 3 Proben ebenfalls bei 5 *mm* zu finden war, mußte die Reaktion als negativ bezeichnet werden. Wenn aber eine Schichthöhe von 4,5 *mm* genügte, um Gleichheit festzustellen, so rührte dies von einem schwachen Tyndallkegel her.

Mit dem zweistufigen Universalcolorimeter von Leitz und der oben angegebenen Versuchsanordnung kann die neben dem Tyndallkegel etwa auftretende Färbung mit einer geeigneten Farblösung kompensiert und so eine charakteristische „Farbzahl" angegeben werden. Ebenso kann auch neben der Fluorescenz die Färbung bestimmt werden.

Bei den zu beschreibenden Versuchen reichte das als Medium verwendete Glycerin zur Bildung kolloider Lösungen völlig aus. Es sind zur Zeit Versuche im Gang, bei denen 0,5%ige Gelatine in 50%igem Glycerin angewendet und eine viel bessere Schutzwirkung von längerer Dauer erzielt wurde.

Auch bei der Untersuchung fluorescierender Lösungen erwies sich die 50%ige Glycerinlösung als wertvoll; wahrscheinlich wirkt die wasserbindende Fähigkeit des Glycerins fördernd auf die Fluorescenz.

Zur Kennzeichnung der Brauchbarkeit der tyndallmetrischen Methodik möge an einigen Beispielen die Beschreibung der Art der Anwendung folgen.

Kationen.

Blei: Ausgehend von einer 0,16%igen Bleinitratlösung, von der 1 *ccm* 1 *mg* Pb entspricht, wurde folgende Verdünnungsreihe hergestellt: In das erste und zweite Röhrchen der Reihe von 14 Röhrchen brachte man je 1 *ccm* der Bleinitratlösung. Darauf pipettierte man 1 *ccm* 50%iges Glycerin in das erste, 3 *ccm* in das zweite und je 2 *ccm* in die übrigen 12 Röhrchen. Der Inhalt des ersten und des zweiten Röhrchens wurde vermischt, vom zweiten pipettierte man in das dritte Röhrchen 2 *ccm*, vermischte, pipettierte ebenfalls 2 *ccm* in das vierte usw., bis das letzte Röhrchen erreicht war. In ein 15. Röhrchen brachte man zur Kontrolle lediglich 2 *ccm* Glycerin. So erhielt man fallende Bleimengen von 1000 γ bis 0,125 γ. Hierauf leitete man in jedes der Röhrchen einige Minuten Schwefelwasserstoffgas ein und ließ nach Umschütteln $^1/_2$ Stde. stehen. Man füllte hierauf den Inhalt des 15. Kontrollröhrchens in das linke Quarzgefäßchen, brachte den Inhalt des 14. Röhrchens in das rechte, stellte links die Fensteröffnung auf 5 *mm* und fand bei richtiger Einstellung der Quarzlampe Intensitätsgleichheit der Helligkeit ebenfalls bei 5 *mm*. Es wurde also wie beim Nullpunkt kein Ausschlag beobachtet. Ebenso verhielt es sich mit dem Inhalt des 13. Röhrchens; hingegen entsprachen beim 12. Röhrchen 5 *mm* links 4.5 *mm* rechts, da hier ein grauer Tyndallkegel aufleuchtete. Beim 11. Röhrchen war das Verhältnis 5:3,1, beim 10. Röhrchen 5:2,5, beim 9. Röhrchen war wegen des Farbumschlages in Graubraun und Verdunkelung des Gesichtsfeldes eine Messung nicht mehr möglich. Der Versuch zeigte, daß Bleisulfid kolloid verteilt in einer Menge von 0,5 γ deutlich nachweisbar war. Ging man von einer Bleinitratlösung von halber Konzentration aus, so fand man den obigen Ausschlag im 11. Röhrchen und bei doppelter

Konzentration im 13. Röhrchen. Stellte man sich bei der Prüfung von Lösungen mit unbekanntem Bleigehalt entsprechende Verdünnungen von 1:3, 1:5, 1:7 usw. her, so konnten auch die Zwischenwerte festgestellt werden, die mit dem Hauptversuch Mittelwerte gaben, die den wirklichen Mengen sehr nahe kamen. Die Methode erlaubt demnach sehr rasch quantitative Schätzungen auszuführen. Der oben geschilderte Verdünnungsversuch wurde auch mit einem anderen empfindlichen Bleireagens, mit Kaliumbichromat, ausgeführt, und zwar gaben wir in alle 15 Röhrchen je 2 Tropfen einer gesättigten Kaliumbichromatlösung. Das kolloide Bleichromat zeigte nach 1 Stde. die gleiche Empfindlichkeitsgrenze wie das Bleisulfid (0,5 γ). Zu den gleichen Versuchsergebnissen gelangte man auch bei der Anwendung eines anderen Bleisalzes, und zwar einer 0,157%igen Bleiacetatlösung.

Silber: Mit einer 0,01 n-Silbernitratlösung konnten in der oben geschilderten Glycerinverdünnungsreihe folgende 3 Reaktionen geprüft werden: 1. Mit je 2 Tropfen einer gesättigten Kochsalzlösung entstand kolloides Silberchlorid mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 0,6 γ. 2. Mit je 2 Tropfen einer gesättigten Kaliumbichromatlösung wurde kolloides Silberchromat gebildet ebenfalls mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 0,6 γ. 3. Mit 1 Tropfen gesättigter Sodalösung + 1 Tropfen 40%igem Formaldehyd konnte als reduziertes Silber ebenfalls bei 0,6 γ ein hellgrauer Tyndallkegel beobachtet werden, der bei steigenden Mengen graugrün, blaugrün und blauviolett wurde.

Quecksilber: Verarbeitet wurde eine 0,135%ige Sublimatlösung, von der 1 *ccm* 1 *mg* Hg entsprach. 1. Nachdem einige Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet worden war, ließen sich als kolloides Quecksilbersulfid 8 γ nachweisen, bei steigenden Mengen erfolgte eine Farbänderung in Graubraun bis Grünlich. 2. 5 Tropfen einer in 50%igem Glycerin gesättigten Natriumacetatlösung + 5 Tropfen einer alkoholgesättigten Diphenylcarbazidlösung erzeugten bis 8 γ herab eine blauviolette Färbung mit gelbem Tyndallkegel. 3. 1 Tropfen 33%ige Natronlauge + 1 Tropfen 40%iges Formaldehyd, denen nach 20 Minuten 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzugesetzt werden, ließen kolloides Kalomel bis 8 γ erkennen.

Kupfer: Aus einer 0,393%igen Kupfersulfatlösung (1 *ccm* = 1 *mg* Cu) wurden wie oben Verdünnungsreihen hergestellt und folgende Reaktionen ausgeführt. 1. 1 Tropfen einer 3%igen Ferrocyankaliumlösung gestattet Kupfer als kolloides Ferrocyankupfer bis 2 γ nachzuweisen. 2. Einige Minuten Einleiten von Schwefelwasserstoff bewirkte einen Nachweis bis 1 γ als bräunliches kolloides Kupfersulfid. 3. 3 Tropfen gesättigte wäßrige Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat ließ ein rötlichbraunes Kolloid mit graugrünem Tyndallkegel bis 1 γ erkennen.

Palladium: Benutzt wurde eine 0,16%ige Palladiumchlorürlösung (1 *ccm* = 1 *mg* Pd). 1. Angewendet wurden 3 Tropfen 40%iger Formaldehyd + 6 Tropfen 33%ige Natronlauge, dabei war kolloides Palladium mit graugrünem Tyndallkegel bis 16 γ nachweisbar. 2. Zusatz von 3 Tropfen einer alkoholischen 0,5%igen Alkaminlösung, ließ ein Kolloid mit rötlichgrünem Tyndallkegel bis 16 γ herab entstehen.

Gold: Eine 0,153%ige Goldchloridlösung (1 *ccm* = 1 *mg* Au) wurde wie oben verarbeitet; in jedes Röhrchen wurde 1 Tropfen 40%iger Formaldehyd + 1 Tropfen gesättigter Sodalösung gebracht. Kolloides Gold war bei rötlicher Verfärbung schon bei 4 γ festzustellen. Die rote Farbe ging bei steigender Konzentration über Rotviolett in Blau über.

Aluminium: Eine 2,42%ige Aluminiumsulfatlösung (1 *ccm* = 1 *mg* Al) wurde in einer Reihe von 20 Röhrchen verdünnt. In jedes Röhrchen wurden 5 Tropfen einer Morinlösung (10 *mg* Morin in 10 *g* Alkohol gelöst, dann mit 50%igem Glycerin bis 50 *ccm* ergänzt) gebracht. Wunderschöne grüne Fluorescenz wurde noch bei einer Menge von 0,03 γ Al beobachtet.

Die gleiche Reaktion mit Gallium ergab bis 0.25 γ und mit Indium bis 8 γ Fluorescenz (die benutzten Verbindungen waren vielleicht nicht genügend rein).

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Rolla habe ich auch die kolloide Abscheidung von Aluminiumhydroxyd und die Auflösung als Natriumaluminat im Apparat verfolgt. 5 *ccm* (5 *mg* Al) + 35 *ccm* 50%iges Glycerin wurden tropfenweise mit n-Natronlauge versetzt bis zum Auftreten des Tyndallkegels. Es waren 6 Tropfen hierzu notwendig und 21 Tropfen bis zu dessen Verschwinden. Fügte man noch 2 Tropfen der Aluminiumlösung hinzu und nun 1 Tropfen Natronlauge, so trat der Tyndallkegel wieder auf. Es ist also eine leicht ausführbare reversible Reaktion.

Der gleiche Versuch wurde auch mit einer 0.439%igen Zinksulfatlösung durchgeführt. Es wurden 2 Tropfen n-Natronlauge bis zum Auftreten des Tyndallkegels verbraucht, aber nicht einmal 75 Tropfen genügten zur Wiederüberführung in den molekularen Zustand. Diese Reaktion ist daher irreversibel.

Wie ersichtlich, erlaubt diese Methode festzustellen, unter welchen Bedingungen gewisse, molekular gelöste Stoffe in den kolloiden Zustand und umgekehrt übergehen können.

Die oben schon wiederholt gemachte Feststellung, daß Kationen mit ganz verschiedenen Reaktionen die gleiche Empfindlichkeitsgrenze zeigen, konnte noch an folgenden Beispielen bestätigt werden:

Eisen: 0,40 *g* Eisenpulver wurde in einer Glasschale in 5 *ccm* konzentrierter Salzsäure gelöst; vom Schaleninhalt wurde die Salzsäure

verdampft und der Rückstand in 100 *ccm* Wasser gelöst. Nach Herstellung der Glycerinverdünnungsreihen wurden 3 Reaktionen ausgeführt. 1. Je 3 Tropfen gesättigte Ferrocyankaliumlösung + 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure erzeugten blaue kolloide Lösungen, die bei steigenden Eisenmengen über Blaugrün in Blauviolett übergingen. Die Empfindlichkeitsgrenze betrug 6 γ. 2. Je 3 Tropfen gelbes Schwefelammonium gaben kolloides Schwefeleisen mit grünlichem Tyndallkegel, dessen Farbe in Dunkelgrün überging. Die Empfindlichkeitsgrenze betrug ebenfalls 6 γ. 3. Je 3 Tropfen gesättigte Rhodanammoniumlösung gaben Rotfärbung durch die Bildung von Rhodaneisen. Es zeigte sich dabei kein Tyndalleffekt, vielmehr lag molekulare Lösung vor. Die Grenze der Rotfärbung lag bei 6 γ.

Kobalt: 0,40%ige Kobaltochloridlösung, von der 1 *ccm* 1 *mg* entsprach, wurde wie oben verdünnt; dann wurden 1. je 0,5 *ccm* gesättigte Kaliumnitritlösung + 3 Tropfen Eisessig zugegeben. Nach 30 Minuten wurde ein gelbgrüner Tyndallkegel von kolloidem Kaliumkobaltonitrit beobachtet. Die Empfindlichkeitsgrenze betrug 4 γ. 2. Je 3 Tropfen gelbes Schwefelammonium erzeugten kolloides Kobaltosulfid mit grünem Tyndallkegel. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion war ebenfalls 4 γ. 3. Je 1 Tropfen 33%ige Natronlauge gab kolloides Kobaltohydroxyd mit braungrünem Tyndallkegel. Auch hier betrug die Empfindlichkeitsgrenze 4 γ.

Nickel: Eine 0,478%ige Nickelosulfatlösung wurde ebenfalls mit 3 Reaktionen geprüft. 1. Je 3 Tropfen gelbes Schwefelammonium gaben kolloides Nickelosulfid mit grünlichbraunem Tyndallkegel. Die Empfindlichkeitsgrenze war 16 γ. 2. Je 1 Tropfen Natronlauge erzeugte kolloides Nickelohydroxyd mit grauem Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 16 γ. 3. 3 Tropfen gesättigte Natriumacetatlösung + 0,5 *ccm* gesättigte alkoholische Dimethylglyoximlösung erzeugten rotviolette Färbung mit gelbrotem Tyndallkegel. Auch hier wurde eine Empfindlichkeitsgrenze von 16 γ beobachtet.

Nachdem Herr Prof. Dr. L. Rolla mir in liebenswürdiger Weise einige besonders reine Präparate von seltenen Erden zur Verfügung gestellt hatte, konnten die Versuche auch auf diese ausgedehnt werden.

Praseodym: 0,116 *g* Pr_2O_3 wurden tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure versetzt; dann wurde bis zur völligen Auflösung erwärmt, abgekühlt und die Lösung mit Wasser bis 100 *ccm* ergänzt. 1 *ccm* dieser Lösung entsprach dann 1 *mg* Pr. Dann wurden wie oben die Glycerinverdünnungsreihen bereitgestellt und folgende Reaktionen ausgeführt. 1. Je 6 Tropfen gesättigte wäßrige Oxalsäure gaben einen hellgrauen Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 31 γ. 2. Je 2 Tropfen Perhydrol (1:1 in Glycerin gelöst) riefen einen grauweißen Tyndallkegel hervor mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 31 γ. 3. Je 6 Tropfen

in 50%igem Glycerin gesättigte Natriumacetatlösung + 3 Tropfen gesättigte Natriumphosphatlösung zeigten einen bläulichweißen Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 31 γ.

Nachdem ein Vorversuch mit Morin negativ ausgefallen war, wurde ein anderes, neutrales Praseodympräparat untersucht. Das Praseodymsalz der Benzolsulfosäure $(C_6H_5 . SO_3)_3Pr$ wurde in einer Menge von 0,43 *g* in 100 *ccm* Wasser gelöst (1 *ccm* = 1 *mg* Pr) und dann wurden wie oben die Glycerinverdünnungsreihen hergestellt. Mit Morin trat keine Fluorescenz auf. Mit 4 Tropfen einer 0,5%igen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium trat in der Durchsicht Rotfärbung auf mit gelblichem Tyndallkegel. Die Empfindlichkeitsgrenze betrug 4 γ.

Cer: 0,122 *g* CeO_2 wurden mit 4 *g* Ammoniumsulfat vermischt, tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Erwärmen gelöst; nach 24 Stdn. wurde die Lösung mit Wasser auf 100 *ccm* ergänzt. Es wurden die gleichen Reaktionen wie bei Praseodym ausgeführt. Es wurde beobachtet 1. ein Kolloid mit bläulichweißem Tyndallkegel (die Empfindlichkeitsgrenze betrug 48 γ); 2. ein gelbgrüner Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 31 γ; 3. ein bläulichweißer Tyndallkegel, der eine Empfindlichkeitsgrenze von 48 γ zeigte. Mit dem Cersalz der Benzolsulfosäure $(C_6H_5 . S_3O)_3Ce$ (0,44%) trat bei Zugabe von Morin keine Fluorescenz auf. Hingegen war mit alizarinsulfosaurem Natrium eine rote kolloide Lösung mit gelblichem Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 4 γ zu beobachten.

Samarium: 0,116 *g* Sm_2O_3 wurden tropfenweise unter Erwärmen mit konz. Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde abgekühlt und mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die gleichen Reaktionen wie bei Praseodym ergaben 1. einen bläulichweißen Tyndallkegel, dessen Empfindlichkeitsgrenze 31 γ betrug; 2. einen grauweißen Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 31 γ; 3. einen bläulichweißen Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 31 γ. Samariumsulfat $[Sm_2(SO_4)_3 . 8H_2O]$ in einer Menge von 0,23 *g* in 100 *ccm* Wasser gab mit Morin keine Fluorescenz. Mit alizarinsulfosaurem Natrium wurde eine rote kolloide Lösung mit gelblichem Tyndallkegel und einer Empfindlichkeitsgrenze von 4 γ beobachtet.

Neodym: 0,116 *g* Nd_2O_3 wurden tropfenweise unter Erwärmen mit Essigsäure gelöst; die Lösung wurde abgekühlt und mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Es wurde wie bei Praseodym verfahren. Dabei wurde festgestellt 1. ein bläulichweißer Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 62 γ; 2. ein grauweißer Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 62 γ; 3. ein bläulichweißer Tyndallkegel, dessen Empfindlichkeitsgrenze 62 γ betrug. Das Neodymsalz der Benzolsulfosäure $(C_6H_5 . SO_3)_3Nd$ in einer Menge von 0,44% in Wasser gelöst, zeigte mit Morin keine Fluorescenz. Mit alizarinsulfosaurem Natrium entstand

ein rotes Kolloid mit gelblichem Tyndallkegel und mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 8 γ.

Lanthan: 0,117 *g* La_2O_3 wurden unter Erwärmen in tropfenweise zugegebener Essigsäure gelöst; die Lösung wurde abgekühlt und mit Wasser bis 100 *ccm* aufgefüllt. Die gleichen Reaktionen wie bei Praseodym zeigten 1. einen bläulichweißen Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 93 γ; 2. einen grauweißen Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 62 γ; 3. einen bläulichweißen Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 62 γ. Das Lanthansalz der Benzolsulfosäure 0,44% $(C_6H_5SO_3)_3La$ zeigte mit Morin keine Fluorescenz. Mit alizarinsulfosaurem Natrium trat rote kolloide Lösung mit gelblichem Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 8 γ auf.

Anionen.

Cl': Mit 0,16%iger Natriumchloridlösung (1 *ccm* = 1 *mg* Cl) wurde die Glycerinverdünnungsreihe angestellt; dann wurden in jedes Röhrchen je 3 Tropfen 5%ige Silbernitratlösung gegeben; es wurde rasch abgelesen. Es trat ein bläulichweißes Kolloid mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 2 γ auf.

Br': Mit 0,128%iger Natriumbromidlösung (1 *ccm* = 1 *mg* Br) wurde wie bei Cl' verfahren. Das bläulichweiße Kolloid, das im Quarzlicht sich sehr rasch veränderte, zeigte eine Empfindlichkeitsgrenze von 2 γ.

J': Es wurde eine 0,13%ige Kaliumjodidlösung (1 *ccm* = 1 *mg* J) verwendet. Dann wurde die Glycerinverdünnungsreihe hergestellt, wobei in jedes Röhrchen je 3 Tropfen (0,16%ige) Palladiumchlorürlösung gegeben wurden. Es trat eine rotbraune Färbung mit graugrünem Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 2 γ auf.

F': Eine 0,221%ige Natriumfluoridlösung (1 *ccm* = 1 *mg* F) wurde wie oben verdünnt, sodann wurden in jedes Röhrchen 4 Tropfen Zirkonalizarinlösung gebracht. Es zeigte sich eine carminrote Färbung mit blauvioletter, in Gelb übergehender Fluorescenz mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 3 γ.

SO_4'': Es wurde eine 0,138%ige Ammoniumsulfatlösung (1 *ccm* = 1 *mg* SO_4'') verwendet. Die Verdünnung war dieselbe wie oben, dann wurden in jedes Röhrchen 3 Tropfen gesättigte Bariumchloridlösung gegeben. Es trat auch in der Kontrolle ein bläulichweißer Tyndallkegel auf, da im Glycerin auch eine Spur SO_4'' vorhanden ist. Die Empfindlichkeitsgrenze betrug 4 γ.

Cr_2O_7'': Eine 0,136%ige Kaliumbichromatlösung wurde wie oben verdünnt, sodann wurden in jedes Röhrchen 3 Tropfen einer 5%igen Silbernitratlösung gegeben. Es zeigte sich kolloides Silberchromat mit gelblichem Tyndallkegel mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 8 γ.

AsO_4''': Eine 0.34%ige Kaliumarsenatlösung wurde mit zwei Reaktionen geprüft. 1. Einige Minuten wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet unter Zugabe von je 3 Tropfen konz. Salzsäure. Es entstand ein gelbes Kolloid mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 31 γ. 2. Je 1 Tropfen einer gesättigten Uranylacetatlösung — 1 Tropfen Eisessig ergab ein gelbgrünes Kolloid mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 31 γ.

BO_2': Eine 0.10 %ige Borsäurelösung wurde wie oben mit Glycerin verdünnt. Dann wurden in jedes Röhrchen 1 Tropfen Acetatpuffer (1 *ccm* 10%ige Natriumacetatlösung + 0,1 *ccm* Essigsäure) und 3 Tropfen Carminsäure (gesättigte alkoholische Carminsäurelösung mit Wasser 10fach verdünnt) gegeben. Es entstanden intensiv rot gefärbte Lösungen mit orange Tyndallkegel von einer Empfindlichkeitsgrenze von 1 γ.

Die angeführten Beispiele dürften ausreichen, um zu zeigen, wie bequem und rasch die beschriebene Methode arbeitet.

Es wurde auch untersucht, welche geringste Eiweißmenge, aus nativem Blutserum mit Glycerin verdünnt (Eiweiß gravimetrisch bestimmt), mit dieser Methode nachweisbar ist. Als Vergleich diente der Glaskörper mit schwachem Tyndallkegel. In wiederholten Versuchen wurde ein Mittelwert von 5 γ Eiweiß gefunden.

Ebenso konnten Gelatinelösungen geprüft werden, bei denen eine Empfindlichkeitsgrenze von 8 γ gefunden wurde.

Fluorescein und Chininsulfatlösungen in Glycerin zeigten Empfindlichkeitsgrenzen bis zu 0,1 γ.

Verschiedene Öle, wie Tieröle, Pflanzenöle und Mineralöle zeigten im Vergleich mit Paraffinöl verschiedene typische Tyndall- bzw. Fluorescenzeffekte.

Weitere Versuche sind noch im Gang.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius.

Calorimetrie. Die ständige Kommission für Thermochemie der Union Internationale de Chimie, der W. Swietoslawski-Warschau (als Präsident), L. Keffler-Liverpool (als Sekretär), C. Matignon-Paris, W. A. Roth-Braunschweig, F. Swarts-Gent, P. E. Verkade-Rotterdam, E. W. Washburn-Washington als Mitglieder angehören[1]), hat vor einigen Jahren ihren ersten Bericht veröffentlicht und in diesem die Bestimmung der Verbrennungswärme von

[1]) Generalsekretariat; Paris, rue Saint-Dominique 28.

festen und flüssigen Stoffen behandelt, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten, und damit die Grundlagen für die hier in Betracht kommenden thermochemischen Berechnungen gegeben. In dem Bericht werden zunächst die Maßeinheiten festgelegt. Als konventionelle Einheit wird die 15°-Calorie beibehalten; für diese Einheit wird der Wert von 4,185 absolute Joules angenommen. Als Eichsubstanzen werden angenommen die Benzoesäure für die Bestimmung der Verbrennungswärme von festen und flüssigen Stoffen mit Hilfe der calorimetrischen Bombe, der Wasserstoff für die Bestimmung der Verbrennungswärme von Gasen, Dämpfen oder leichtflüchtigen Flüssigkeiten mit Hilfe von Calorimetern mit Brenner. Als Wert für die isotherme Verbrennungswärme von 1 *g* Benzoesäure, bezogen auf den luftleeren Raum, werden bei 20° C 6319,0 $cal_{15°}$ angenommen. In einer besonderen Tabelle sind die Werte für die Verbrennungswärme der Benzoesäure für andere Temperaturen als 20° C angegeben. Für den Wasserstoff wird die Verbrennungswärme von 1 Mol gasförmigem Wasserstoff angenommen, das bei 20° unter dem konstanten Druck einer Atmosphäre zu flüssigem Wasser verbrannt wird, und zwar der Wert, den F. D. Rossini in dem Bureau of Standards mit 68,351 $cal_{15°}$ gefunden hat.

Weiter wird die Eichung der calorimetrischen Bombe mit Benzoesäure als Eichsubstanz eingehend beschrieben, wobei die allgemeinen Meßbedingungen festgelegt werden, die im Wortlaut folgen.

„Es sollen festgestellt bzw. mitgeteilt werden:

1. Die Menge der zu verbrennenden Benzoesäure, ebenso die Menge der Hilfssubstanz, die zur Zündung dient (vgl. § 7);
2. die Menge Wasser, die man in die Bombe einfüllt;
3. die Menge Sauerstoff, die man je Liter Bombeninhalt benutzt, oder was auf dasselbe herauskommt, den Druck, unter dem der Sauerstoff in die Bombe eingefüllt wird;
4. die Ausgangstemperatur der Verbrennung;
5. die Temperaturerhöhung bei der Verbrennung;
6. die Länge und der Durchmesser des Platindrahtes, der zur Zündung der Substanz dient;
7. die Stromstärke, die Spannung und die Zünddauer;
8. die Länge der Quecksilbersäule des Thermometers, die aus dem Calorimeter herausragt, oder, wenn es sich um ein Widerstandsthermometer handelt, die Stromstärke bei der Messung;
9. die Umdrehungszahl des Rührers;
10. die Formel, mit der man den Wärmeaustausch mit der Umgebung berechnen will (z. B. die Formel von Regnault-Pfaundler, die graphische Methode oder die Integrationsmethode mit Hilfe des Rechenschiebers, wie sie Roth vorgeschlagen hat);
11. die Methode zur Bestimmung der Salpetersäure, die bei der Verbrennung entsteht;
12. die Methode, um die Vollständigkeit der Verbrennung zu prüfen;
13. die Methode, die Zimmertemperatur zu prüfen, indem man sie entweder ein für allemal festsetzt oder ihre Änderung wenigstens in

genügend engen Grenzen hält, so daß die Korrektur für den herausragenden Faden klein oder Null wird[1]).

Falls die Temperaturbedingungen mit der Jahreszeit in sehr weiten Grenzen schwanken und nur schwierig kontrolliert werden können, muß man mehrere Anfangstemperaturen festsetzen und soviel einzelne Eichungen ausführen, wie den festgesetzten Ausgangstemperaturen entspricht."

Die Kommission empfiehlt dabei den Forschern, die verschiedenen Faktoren so genau zu messen wie im folgenden angegeben ist:

„a) Das Gewicht der zu verbrennenden Substanzen mindestens auf 0,1 *mg* genau[2]);
b) das Gewicht der Calorimeterflüssigkeit auf 0,1 *g* genau[2]);
c) das Volumen des Wassers in der Bombe auf 0,01 *ccm* genau[2]);
d) den Sauerstoffdruck auf 5% genau;
e) die Ablesung des Thermometers auf 0,001° genau[3]);
f) die Ausgangstemperatur der Verbrennung, die von vornherein für die ganze Versuchsreihe festgelegt wird, auf 0,01° genau;
g) die Temperatursteigerung, die ebenfalls festgelegt wird, auf 0,02° genau;
h) die Umdrehungszahl des Rührers auf 5% genau[4]);
i) die Größe der Joule-Wärme in dem Zündungsdraht auf mindestens 0,2 cal genau."

Vorschriften für die Prüfung des Sauerstoffs auf Reinheit, für Thermometerkorrekturen, für die Vorbereitung des Verbrennungsgutes gehen der Beschreibung der Ausführung der Messung voran. Außerdem wird die Korrektur auf isothermen Verlauf der Verbrennung und auf die Verbrennungswärme unter dem konstanten Druck von einer Atmosphäre angegeben. Zum Schluß werden die Zahlenangaben bei derartigen Messungen zusammengestellt, die von der Kommission als unerläßlich angesehen werden. Es sind dies folgende Angaben:

1. Die verbrannte Substanzmenge (auch die der Hilfssubstanzen);
2. das Molekulargewicht der Substanz, ihre Konstitutionsformel und erforderlichenfalls die empirische Formel des Gemisches der Substanz mit den Hilfsstoffen;
3. die verschiedenen Konstanten, die die Reinheit der Substanz charakterisieren, wie sie im Laufe der Kontrollversuche bestimmt sind,

---

[1]) Es ist indessen zulässig, die Eichung bei einer Temperatur auszuführen, die von der mittleren Temperatur der Verbrennung merklich abweicht, vorausgesetzt, daß die Zimmertemperatur konstant bleibt und man eine geeignete Korrektur für den herausragenden Faden anbringt. — [2]) Diese Genauigkeitsgrenzen gelten nicht für Messungen mit einer Mikrobombe. — [3]) Es empfiehlt sich, die Genauigkeit der Messungen dadurch zu erhöhen, daß man sich für die Ablesung des Thermometers besonderer Vorrichtungen bedient, welche die direkte Ablesung von 1/1000° und die Schätzung auf 1/5000° erlauben; wenn das nicht möglich ist, schätze man mit der Lupe 1/2000°. — [4]) Bei der Benutzung des adiabatischen Calorimeters kann man sich mit einer größeren Schwankung zufrieden geben, vorausgesetzt, daß jedesmal eine Korrektur für die Rührwärme angebracht wird.

ferner vor allem die Dichte, die man für die Reduktion der Gewichte auf den luftleeren Raum bestimmt oder angenommen hat[1]):

4. die Menge Wasser, die man in die Bombe eingefüllt hat;
5. die Menge Sauerstoff mit einer Toleranz von 5%;
6. den Bombeninhalt;
7. Anfangs- und Endtemperatur;
8. die je Gramm der Substanz bei konstantem Volumen gefundene Verbrennungswärme;
9. die auf isothermen Verlauf umgerechnete Verbrennungswärme je Gramm Substanz bei konstantem Volumen;
10. die molekulare Verbrennungswärme, auf den Druck von 1 Atmosphäre umgerechnet.

Die den Nummern 1, 4, 5, 6 und 7 entsprechenden Angaben sind namentlich zur Berechnung gewisser Korrekturen erforderlich, die von dem Sauerstoff, der Kohlensäure und der Salpetersäure abhängig sind, die sich nach der Verbrennung in dem Wasser in der Bombe auflösen. [Vgl. den Bericht von E. W. Washburn, R. P. Bur. Standards. Nr. 546: 541 (1933)].

Als Anhang zu diesem Bericht hat die Kommission, deren Präsident jetzt W. A. Roth-Braunschweig ist, der im übrigen aber mit Ausnahme von C. Matignon-Paris und E. W. Washburn-Washington, die ausgeschieden sind, dieselben Mitglieder angehören wie bisher und außerdem noch M. Delépine-Paris und F. D. Rossini-Washington, einen Anhang zum 1. Bericht erscheinen lassen, der eine analytisch-kritische Übersicht über die Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme und der schwefel- und halogenhaltigen Stoffe bringt. Der von W. A. Roth verfaßte, sehr sorgfältig durchgearbeitete Bericht unterscheidet sich insofern von dem 1. Bericht, als es sich hier um ein noch nicht vollständig erforschtes, zum Teil noch umstrittenes Gebiet handelt. Deshalb wird kritisch über den derzeitigen Stand der analytischen Fragen berichtet. Zur Berechnung der Bildungswärmen und auch zur Umrechnung der Verbrennungswärme auf einen Normalzustand benötigt man eine Anzahl von Hilfsgrößen, die heute noch nicht endgültig feststehen. Der Zweck des Kommissionsberichts ist eben der, Anregungen zu geben, auf Lücken hinzuweisen und zu neuen Forschungen und Diskussionen anzuregen.

Es ist daher nicht möglich, hier einen kurzen auszugsweisen Bericht zu geben. Wer sich mit derartigen Untersuchungen befassen will, muß unbedingt auf den Bericht selbst zurückgreifen.

Die bei der Untersuchung schwefel- und halogenhaltiger Substanzen erzielbare Genauigkeit ist merklich kleiner als bei der Untersuchung von Verbindungen, die nur Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten. Die Kommission empfiehlt den Forschern, die Versuchs-

[1]) Wenn es sich um Stoffe mit unbekannter Dichte handelt, kann man die angenäherte Methode von N. Schoorl, Chem. Weekbl. **15**, 547 (1918) benutzen.

bedingungen bei der Untersuchung dieser schwierigen Substanzen möglichst zu variieren und hierauf den wahrscheinlichen Fehler der Bestimmung zu schätzen. Auch empfiehlt es sich, in der Veröffentlichung alle zur Kontrolle oder zu späteren Umrechnungen erforderlichen Daten anzuführen. R. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Klockmann.

Potentiometrische Bestimmung der Halogenide, im besonderen kleiner Mengen. Sehr kleine Chloridmengen, z. B. Verunreinigungen in Salzen, können nach N. H. Furman und G. W. Low jun.[1]) zweckmäßig nach dem Prinzip der Konzentrationskette, z. B. in folgender Ausführungsweise bestimmt werden: Die Halbelemente der Kette enthalten als Elektrolyt zunächst beide die Salzlösung, deren Chloridgehalt ermittelt werden soll. Diese gesuchte Chloridkonzentration sei x. Die eine Zelle wird zusätzlich mit weiterem Chlorid von der bekannten Konzentration a (zweckmäßig 0,01 n) versetzt. Die Potentialdifferenz zweier in die Lösungen tauchender Silber-Chlorsilberelektroden beträgt dann nach der Nernstschen Formel bei 25°

$$E = 59{,}1 \cdot \log \frac{f_1 (x + a)}{f_2 \cdot x} \text{ mVolt}$$

(f_1 und f_2 = Aktivitätskoeffizienten des Chlorid-Ions in den beiden Lösungen).

f_1 und f_2 sind wegen der praktisch gleichen Gesamt-Ionen-Konzentration der beiden Lösungen gleich. Störende Diffusionspotentiale scheiden gleichfalls wegen der praktisch identischen Elektrolytkonzentrationen aus. Zu berücksichtigen ist dagegen die Eigenlöslichkeit des Chlorsilbers der Elektroden. Der hieraus entstammende Anteil der Silber-, also auch der Chlor-Ionen der einen Zelle betrage y, der der anderen Zelle z. Die vorstehende Gleichung geht dementsprechend in

$$E = 59{,}1 \cdot \log \frac{x + a + y}{x + z}$$

über. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß y stets $\ll$ a und $y (x + a + y) = z (x + z) = \frac{P_0}{f^2}$, wobei P_0 das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers und f seinen Aktivitätskoeffizienten in der betreffenden Salzlösung bedeutet, erhält man durch einfache Umformung

$$E = 59{,}1 \cdot \log \left| 2 (x - a) / \left(x + \sqrt{x^2 + 4 \frac{P_0}{f^2}} \right) \right|.$$

Für P_0 ist bei 25° der Wert $1{,}69 \cdot 10^{-10}$ einzusetzen. Der Aktivitätskoeffizient f muß für die vorliegende Salzart und -konzentration experimentell ermittelt werden, am einfachsten in der Weise, daß eine Parallel-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 57, 1585 (1935).

messung in sicher chloridfreier Salzlösung, also für $x = o$, ausgeführt wird, für die die letzte Gleichung nach f aufgelöst werden kann. Mit f sind alle Größen außer E und x bekannt, so daß die Potentialmessung einer chloridhaltigen Lösung nunmehr zur Errechnung von x ausgewertet werden kann. Als Elektroden dient den Verfassern elektrolytisch aus Cyanidlösung versilbertes Platinnetz, das durch nachfolgendes Schalten als Anode in Natriumchloridlösung einen Chlorsilberüberzug erhält. Eine geeignete Apparatform ist in Abb. 30 wiedergegeben. Der eine Elektrodenraum wird mit der Probelösung unmittelbar, der andere mit der zusätzlich mit Chlorid versetzten Lösung gefüllt[1]), der Apparat in einem auf etwa $\pm 0{,}05^0$ genau einstellbaren Thermostaten zum Temperaturausgleich gebracht und durch Ansaugen an der Capillare die Verbindung zwischen den Lösungen hergestellt. Das Meßverfahren ist für Chloridkonzentrationen von größenordnungsmäßig etwa 10^{-3} bis 10^{-5} n gedacht; es liefert recht brauchbare Werte noch bei Chloridmengen von etwa 0,35 *mg l* in Gegenwart starker Lösungen von Fremdsalzen, wie Ammoniumphosphat, -sulfat und -nitrat, Cadmiumnitrat, Aluminiumnitrat, Strontiumnitrat und anderen. Bromide und Jodide stören natürlich. Als Beleg seien Meßergebnisse an Ammoniumsulfatlösung herausgegriffen:

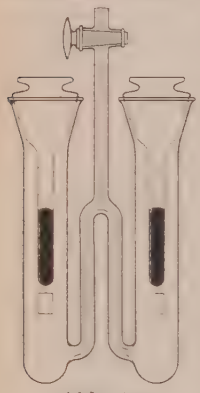


Abb. 30.

Lösung: $(NH_4)_2SO_4 - HNO_3$ Gesamt-Ionen-Konzentration 1,21.

mg Cl′/*l* zugesetzt	gefunden
35,46	35,67
3,55	3,65
0,36	0,38

Ausführlicheres Zahlenmaterial und einige weitere Einzelheiten sind aus der Originalarbeit zu ersehen.

Dieselben Verfasser[2]) vergleichen die Brauchbarkeit und Genauigkeit verschiedener potentiometrischer und nephelometrischer Verfahren der Chloridbestimmung. Die Untersuchungen lassen deutlich eine Überlegenheit der ersteren erkennen. Die Bestimmungen durch Potentialmessung sind in der Ausführung durchweg schneller, einfacher und genauer als nephelometrische Methoden, deren Hauptschwierigkeit, oft schlecht reproduzierbare Werte zu liefern, noch überdies vermieden wird. Als genaueste Bestimmungsmöglichkeit unter den potentiometrischen Verfahren kann die Messung einer Konzentrationskette mit einer Bezugslösung genau bekannter Chloridkonzentration gelten, wie sie von C. R. Johnson und G. W. Low[3]) zu Atomgewichtsbestimmungen angewendet worden ist. Ein Nachteil gegenüber der „Zusatzmethode" des vorhergehenden Berichtes ist die Herstellung chloridfreier Vergleichslösungen. Jedoch wird man in Fällen, in denen

[1]) Zur Messung verwenden Furman und Low beide Lösungen meistens angesäuert (0,25 n an Salpetersäure). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1588 (1935). — [3]) Journ. Phys. Chem. **36**, 2390 (1932).

es weniger auf rasche Durchführbarkeit als auf äußerste Genauigkeit ankommt, trotzdem mit Vorteil gerade von dieser Bestimmungsweise Gebrauch machen. Nahezu ebenso genaue Werte liefert eine dritte Methode, bei der die zu prüfende Lösung nach Art der oben beschriebenen „Zusatzmethode" einseitig einen bekannten Zusatz an Chlorid erhält, der hier jedoch nicht wie oben einer konstanten, etwa 0,01 n-Konzentration entspricht, sondern der gesuchten Chloridmenge angepaßt und in der gleichen Größenordnung gehalten wird wie diese. Da es sich hier um sehr viel kleinere Konzentrationsunterschiede in der Kette handelt, die Bedingungen auf beiden Seiten also praktisch gleich sind, fallen Schwierigkeiten bezüglich der Löslichkeit der Elektroden oder der Aktivitätskoeffizienten weg. Die Potentialdifferenz beträgt

$$E = 59{,}1 \cdot \log \frac{x + a'}{x} \text{ mVolt}$$

(a' = zusätzliche Chloridkonzentration im einen Elektrodenraum). Die zusätzliche Chloridmenge ist hier so zu bemessen, daß eine genügend große Potentialdifferenz entsteht, die hinreichend genau abgelesen werden kann. Hingegen wird bei zu großen Zusätzen die Löslichkeit der Elektrode auf beiden Seiten verschieden, so daß die Berechnung nicht mehr nach der vorstehenden Formel erfolgen darf.

Die folgenden Zahlen sollen ein Bild der potentiometrisch erreichbaren Genauigkeit geben. Unter „Verfahren I" ist die Messung gegen bekannte Bezugslösung — genaueste Methode — unter „Verfahren II" das Zusatzverfahren mit kleinen wechselnden, unter „Verfahren III" das Zusatzverfahren mit starren 0,01 n-Zusätzen zu verstehen.

Vorliegende Chloridmenge *mg* Cl′/*l*	Gefunden *mg* Cl′/*l* nach Verfahren I	Verfahren II (in Klammern: gewählte Zusatzmenge)	Verfahren III
0,80	0,82	0,75 (+ 0,4)	0,60
1,00	—	—	0,98
1,20	1,20	—	1,14
4,00	4,04	3,92 (+ 1,0)	4,16
5,00	—	5,08 (+ 1,0)	5,16
6,00	5,96	6,15 (+ 1,0)	6,35
8,00	8,07	8,02 (+ 4,0)	8,21
10,00	—	10,20 (+ 4,0)	10,39
12,00	12,10	11,98 (+ 4,0)	12,50
18,00	18,07	17,99 (+ 10,0)	18,81
20,00	—	19,68 (+ 10,0)	20,30
22,00	22,04	21,91 (+ 10,0)	22,05
36,00	36,15	35,50 (+ 50,0)	36,11
40,00	—	39,53 (+ 50,0)	40,50
44,00	44,28	43,64 (+ 50,0)	43,94

Zur Schnellbestimmung sehr kleiner Chloridmengen bedienen sich S. W. Brujewitsch und F. E. Worfolomejewa[1]) der potentiometrischen Titration mit einer gegengeschalteten Chlorsilberelektrode in destilliertem Wasser. Beim Titrieren auf Verschwinden der Potentialdifferenz wird für Chloridkonzentrationen über 2,5 *mg/l* eine Fehlerbreite von 1,2%, für Konzentrationen über 0,5 *mg/l* eine solche von 4%, bei 0,25 *mg* Chlorid *l* ein Fehler von 12,4% beobachtet. Kleine Mengen im Trinkwasser vorhandener Begleitstoffe (Säure, 2- und 3wertige Eisenverbindungen, Humusstoffe, Calcium- und Magnesiumsulfat) sind auf das Analysenergebnis ohne Einfluß.

Über den Einfluß verschiedener Säuren auf die Potentialkurve der Silber-Chlorid-Titration hat L. Guzelj[2]) ausführlich berichtet.

Eingehende Untersuchungen von I. M. Kolthoff und J. J. Lingane[3]) verfolgen das Ziel, die Adsorption von Jodid- und Silber-Ionen an frisch gefälltem Jodsilber und die Lage des isoelektrischen Punktes von Jodsilber zu ermitteln[4]). Diese auch analytisch interessierenden Fragen setzen die Kenntnis der Genauigkeit der Jodid-Silbertitration voraus, mit der sich die Verfasser im ersten Teil ihrer Arbeit beschäftigen. Die an bestgereinigten Substanzen unter Verwendung einer Silber-Jodsilberelektrode genauestens ausgeführten Messungen lassen folgendes erkennen:

1. Die Steilheit des Potentialsprungs, der zur Endpunktsermittlung dient, ist außerordentlich stark von der Titriertemperatur abhängig, die sich in zwei gegensätzlichen Richtungen auswirkt: a) In einer beträchtlichen Steigerung der Löslichkeit des Jodsilbers mit zunehmender Temperatur, die eine entsprechend starke Abflachung des Kurvenverlaufs am Endpunkt bedingt, b) daneben aber auch in einer gleichzeitigen Verminderung der Jod-Ionen-Adsorption am Silberjodidniederschlag, die bezüglich der Steilheit des Endpunktsprunges den umgekehrten Effekt zur Folge hat. Bei nicht allzu hohen Temperaturen (etwa bis 70°) überwiegt der Einfluß b, bei weiterer Temperatursteigerung herrscht der Einfluß a vor, so daß sich beispielsweise bei 90° sogar ein flacherer Potentialsprung ergibt als bei Zimmertemperatur. Von besonderer Bedeutung ist die Frage der Titriergenauigkeit, d. h. der Übereinstimmung zwischen analytisch ermitteltem und theoretisch berechnetem Endpunkt. Wie sich die Abhängigkeit des Analysenfehlers von der Titriertemperatur gestaltet, ist in der kleinen Tabelle S. 143 zusammengestellt, die die wichtigsten Befunde von Kolthoff und Lingane wiedergibt. Die Titrationen bei den verschiedenen Temperaturen sind jeweils in der Weise durchgeführt, daß die Lösung von etwa 1 *g* Silber mit etwa 1,5 *mg* Kaliumjodid weniger versetzt wurde als der theoretischen

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 366 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1410 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. **101**, 257 (1935). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 1524, 1528 (1936). — [4]) Hierzu siehe auch E. Lange und R. Berger, Ztschrft. f. Elektrochem. **36**, 171, 980 (1930); vgl. diese Ztschrft. **98**, 365 (1932).

Äquivalenz entspricht. Der noch verbleibende überschüssige Anteil Silber wurde dann mit 0,01 n-Kaliumjodidlösung (jeweils etwa 0,5—3 *ccm*) austitriert. Das Endvolumen belief sich auf etwa 750—850 *ccm*. Die Zahlen lassen deutlich eine regelmäßige Abnahme des Titrierfehlers mit steigender Temperatur erkennen.

Temperatur	Maximaler Potentialschritt $\Delta\varepsilon$/0,1 *ccm*	Äquivalenzverhältnis KJ:Ag		Abweichung des Titrationswertes %	Durchschnittliche Abweichung der Einzelwerte vom Mittel* %
		Sollwert	aus der Titration		
Zimmertemperatur	21 mVolt/0,1 *ccm*	1,53889	1,54037	+ 0,1	± 0,01
70°	41 „ / „	1,53889	1,53963	+ 0,048	± 0,005
90°	18 „ / „	1,53889	1,53915	+ 0,017	± 0,005

* Als Maß der Reproduzierbarkeit.

Ein nahezu ebenso günstiges Ergebnis wie beim Titrieren bei 90° wird erhalten, wenn der Niederschlag längere Zeit bei 90—100° digeriert, die Titration dann jedoch bei Zimmertemperatur zu Ende geführt wird. Nach 30stündigem Digerieren wurde eine Abweichung von $-0{,}028\%$ beobachtet: der maximale Potentialschritt belief sich in diesem Fall bei gleichzeitig wesentlich schnellerer Einstellung[1]) auf 110 mVolt/0,1 *ccm*.

2. Der isoelektrische Punkt des Jodsilbers, d. h. diejenige Silber-Ionen-Konzentration, bei der keinerlei Adsorption einer der beiden Ionenarten am Jodsilberniederschlag stattfindet, wird nach zwei unabhängigen Methoden zu 10^{-6} bestimmt. Der eine der beiden Wege sei kurz skizziert (Abb. 31): Die ausgezogene Kurve stellt einen beim Titrieren wirklich erhaltenen Potentialgang, die punktierte Kurve die theoretische dar. Die Abweichungen zwischen beiden lassen darauf schließen, daß z. T. Silber-, z. T. auch Jod-Ionen gebunden (adsorbiert) werden. Aus der zahlenmäßigen Differenz läßt sich für jeden Potentialwert, d. h. für jede Silber-Ionen-Konzentration, auch die Menge adsorbierter Silber- bzw. Jodid-Ionen berechnen. Diese beträgt für den Äquivalenzpunkt ($p_{Ag} = p_{Cl} = 7{,}83$) 0,09% der Gesamtjodidmenge des Niederschlags, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem unter (1.) mitgeteilten Befund, wonach beim Titrieren bei Zimmertemperatur ein Mehrverbrauch von 0,1% Jodid beobachtet wird. Umgekehrt kann diese Feststellung auch als Beweis für die Annahme gelten, daß die beim Titrieren

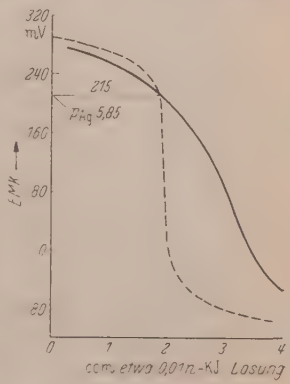


Abb. 31.

[1]) In Übereinstimmung mit E. Lange und R. Berger a. a. O.

auftretenden Abweichungen tatsächlich auf Adsorption zurückzuführen sind. Der isoelektrische Punkt wird sinngemäß durch den Schnitt der beiden Kurven als den einzigen adsorptionsfreien Punkt wiedergegeben. Er entspricht einem Potentialwert von + 215 mVolt gegen die gesättigte Kalomelelektrode und damit einem p_{Ag}-Wert von 5,85. Dieser Wert stimmt sehr befriedigend mit dem von Kolthoff und Lingane auf die zweite Art erhaltenen (6,05; es sei hierzu auf die Originalarbeit verwiesen), sowie mit einem von E. J. Verwey und H. R. Kruyt[1]) bestimmten Wert ($c_{Ag^+} = 10^{-6}$) überein. Abb. 32 zeigt die relativen Adsorptionen für verschiedene p_{Ag}-Werte, wie sie sich aus den Kurven der Abb. 31 (S. 143) ergeben. Es ist hieraus zu ersehen, wie die Adsorption sich innerhalb eines bestimmten Gebietes linear ändert und beim Jodid-Ion etwas stärker in Erscheinung tritt als beim Silber-Ion. Doch seien diese mehr physikalisch-chemischen Beziehungen hier nur kurz gestreift. In analytischer Hinsicht ergibt sich für genaueste Bestimmungen die Folgerung: Man titriere nicht auf den üblichen Kurvenwendepunkt, sondern auf einen p_{Ag}-Wert von 6 und bringe den noch vorhandenen kleinen Überschuß an Silber (p_{Ag} 7,8 — p_{Ag} 6) als Korrektur in Anrechnung.

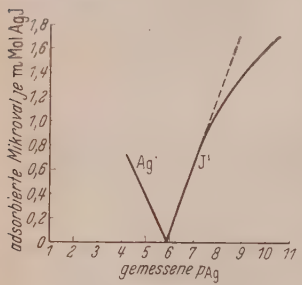


Abb. 32.

Eine weitere Arbeit derselben Verfasser[2]) behandelt die potentiometrische Jodid-Silbertitration bei extremer Verdünnung. Die potentiometrische Titration mittels Jodids ist bei hohen Verdünnungen die genaueste Bestimmungsmethode für Silber. Sie gestattet, 500 *ccm* einer 10^{-5} n-Silberlösung auf mindestens $\pm 0{,}2\%$, einer 10^{-6} n-Silberlösung auf etwa 1—2% und einer $5 \cdot 10^{-7}$ n-Silberlösung auf etwa 3% genau zu bestimmen. Die Berührung der Lösung mit Luft hat auf das Titrationsergebnis nur geringen Einfluß; beim Titrieren unter Kohlensäure läßt sich eine geringfügige Verbesserung der Werte feststellen. Adsorptionseffekte sind bei den kleinen Mengen festen Jodsilbers zu vernachlässigen. Bei 60° stellen sich die Potentiale merklich schneller ein als bei Zimmertemperatur, da die Löslichkeitsgleichgewichte schneller erreicht werden. Allerdings beträgt der maximale Potentialschritt einer 10^{-5} n-Silberlösung bei 60° wegen der höheren Löslichkeit des Silberjodids nur etwa $^1/_3$ seines Wertes bei gewöhnlicher Temperatur (hierzu vgl. auch den vorhergehenden Bericht), die Festlegung des Endpunkts ist jedoch auch dann noch mit genügender Genauigkeit möglich. Bariumnitrat ist selbst in großer Menge auf den Analysenwert ohne Einfluß, dagegen kann Sulfat-Ion (als Kaliumsulfat zugesetzt) je nach seiner Menge einen beträchtlichen positiven Fehler verursachen, der auf die Entstehung des Ions $AgSO_4'$ zurückgeführt wird. Es ist vorteilhaft, auf

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **167**, 149 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 2457 (1936).

das Äquivalenzpotential zu titrieren, das die Verfasser auch bei den hier in Frage stehenden Verdünnungen gegen die gesättigte Kalomelelektrode zu $+0{,}097 \pm 0{,}005$ Volt finden. Dieser Wert ist von der Temperatur praktisch unabhängig, ebenso von der Anwesenheit großer Mengen Bariumnitrat.

Eine potentiometrische Bestimmung von Fluorid führt R. Flatt[1]) auf folgender Grundlage aus: Salze des 4wertigen Urans ergeben mit Alkalifluoriden schwer lösliche Doppelfluoride vom Typus $Me^{I}UF_5$. Die alkalifluoridhaltige Analysenlösung wird also aus einer Bürette zugesetzte Uranosalzlösung so lange fällen, wie noch Fluorid-Ionen vorhanden sind. Die Konzentration der Urano-Ionen wird demgemäß bis zu diesem Punkt niedrig gehalten und erst bei einem Überschuß ansteigen. Hat man nun die Lösung von Anfang an mit etwas Uranylsulfat versetzt, so kann die Konzentrationszunahme der Urano-Ionen bei Erreichen des Äquivalenzpunktes durch einen steilen Sprung des Redoxpotentials an einer Platinelektrode erkannt werden. Zum Gelingen der Bestimmung ist ein konstanter p_H-Wert von etwa 3,6 erforderlich. Der Verfasser erzielt diesen durch Zugabe eines großen Überschusses an Kaliumsulfanilatlösung, die mit Sulfanilsäure gesättigt ist. Das Titrationsverfahren ist auch zu Mikrobestimmungen geeignet. Es gestattet bei zweckmäßiger Arbeitsweise (Platintiegel als Titriergefäß und Elektrode!), eine Genauigkeit von einigen γ Fluorid zu erreichen.

Das Problem der potentiometrischen Bestimmung von Bromid und Chlorid in Gemischen wird in mehreren Arbeiten behandelt.

H. Flood und B. Bruun[2]) gelangen zu dem Ergebnis, daß der bekanntlich beträchtliche Titrierfehler in elektrolytfreier (bariumnitratfreier) Lösung nicht auf Mischkrystallbildung allein zurückzuführen ist, sondern auch auf Adsorptionseffekten beruht, wie dies schon von Walter Clark[3]) vermutet worden ist. Nach Zusatz von Bariumnitrat wird der Fehler jedoch befriedigend reproduzierbar. Die primäre Wirkung des Bariumnitrats besteht - wie auch experimentell belegt wird — in einem Ausflocken kolloiden Halogensilbers. Der ausgeflockte Niederschlag ist weniger leicht imstande, sich mit den Ionen der Lösung ins Gleichgewicht zu setzen. Für derartige Fälle, in denen sich das Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung verhältnismäßig langsam einstellt, die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen der Fällung also eine verschiedene ist, läßt sich die prozentuale Wendepunktsverschiebung der Potentialkurve angenähert nach der Formel

$$F = 100 \frac{b}{a} \left| 1 - \left(\frac{b}{L \cdot a} \right)^{1/L} - \frac{1}{L} \right|$$

berechnen. Es bedeutet hierin b a das molare Verhältnis Chlorid : Bromid der zu titrierenden Lösung und L 400 das Verhältnis der Löslichkeits-

[1]) Angew. Chem. **50**, 329 (1937). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **229**, 85 (1936); siehe auch H. Flood und E. Sletten, diese Ztschrft. **115**, 30 (1938). — [3]) Journ. Chem. Soc. (London) 1926, S. 749; vgl. auch diese Ztschrft. **98**, 27 (1934).

produkte des Chlor- und Bromsilbers. Die nach dieser Formel errechenbaren Fehlerbeträge sind wegen ihrer guten Reproduzierbarkeit von praktisch-analytischem Interesse. Sie sind in der folgenden Tabelle als Korrektionswerte in Abhängigkeit vom Molbruch des Bromids der zu titrierenden Lösung zusammengestellt. Die 1. Spalte enthält den Molbruch des Bromids, die 2. den Bromidfehler, die 3. den Chloridfehler in Prozenten; die Spalten 2 und 3 enthalten gleichzeitig die für das Titrierresultat geltenden Korrektionsfaktoren.

Molbruch des Bromids der zu titrierenden Lösung	Korrektionen für Bromid		Chlorid	
	Fehler in %	Faktor	Fehler in %	Faktor
0,05	+ 9,5	0,913	— 0,5	1,005
0,1	+ 6,4	0,940	— 0,7	1,007
0,2	+ 3,6	0,965	— 0,9	1,009
0,3	+ 2,4	0,977	— 1,0	1,010
0,4	+ 1,7	0,983	— 1,1	1,011
0,5	+ 1,2	0,988	— 1,2	1,012
0,6	+ 0,9	0,990	— 1,3	1,013
0,7	+ 0,6	0,994	— 1,4	1,014
0,8	+ 0,4	0,996	— 1,6	1,016
0,9	+ 0,2	0,998	— 1,8	1,018
0,95	+ 0,1	0,999	— 2,0	1,020

Die Zahlen lassen erkennen, daß kleine Chloridmengen neben Bromid sich leidlich genau ermitteln lassen, obwohl umgekehrt kleine Mengen Bromid neben Chlorid schwierig zu bestimmen sind. Der relative Chloridfehler erreicht, wie ersichtlich, den Betrag von 2% erst dann, wenn $a/b > 20$ ist, während der relative Bromidfehler diesen Betrag schon bei einem Verhältnis von $b/a > 2$ überschreitet. Allerdings nimmt der relative Chloridfehler mit wachsendem Wert b langsamer ab als der Bromidfehler mit wachsendem Wert a. Für genaue Chloridbestimmungen ist es deshalb erforderlich, auch bei chloridreichen Gemischen eine Korrektion anzubringen, wie sie aus der Tabelle entnommen werden kann.

Ein unabhängig von dieser Arbeit veröffentlichter Vorschlag von H. Schütza[1]) sieht gleichfalls bestimmte Korrekturfaktoren für Bromid und Chlorid vor. Diese sind jedoch im Gegensatz zu Flood und Bruun empirisch ermittelt und weichen auch zahlenmäßig von den Flood-Bruunschen ab, da Schütza an Stelle des Bromid-Wendepunkts der Auswertung den graphisch ermittelten Knickpunkt der Kurve nach dem Wendepunkt zugrunde legt.

In einer Erwiderung weist H. Flood[2]) auf das Bedenkliche einer solchen empirischen „Knickpunktextrapolation" hin. (Auch der Berichterstatter kann sich von dieser Art der Endpunktsfestlegung keinen

[1]) Angew. Chem. **51**, 55 (1938). — [2]) Angew. Chem. **51**, 481 (1938).

Vorteil vor dem grundsätzlich richtigeren „Wendepunktsverfahren" versprechen.)

Die potentiometrische Titration von kleinen Bromidmengen neben viel Chlorid führt S. K. Tschirkow[1]) auf oxydimetrischem Wege mittels Hypochlorits aus[2]). Neben experimentellen Einzelheiten ist die Anwendung einer bestimmten graphischen Auswertungsmethode erforderlich, worüber schon früher ausführlich berichtet worden ist[3]).

Nach dem gleichen Prinzip bestimmen S. K. Tschirkow und A. I. Spikelman[4]) potentiometrisch Jodide in Gegenwart von Bromiden und Chloriden. Auch bezüglich dieser Arbeit kann inhaltlich auf den früheren Bericht[3]) verwiesen werden. R. Klockmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

H. Brückner.

Untersuchung von Vinylabkömmlingen. Über die Bestimmung von Butyraldehyd im „Kondensat" der Divinylherstellung aus Alkohol, d. h. in Gegenwart anderer Aldehyde, Ketone, Alkohole, Äther usw. haben S. W. Alexejew und S. I. Swjagina[5]) ausführlich berichtet. Das Prinzip der Methode beruht darauf, das Gemisch mit einem Oxydationsmittel, bestehend aus Silberoxyd, Magnesiumsulfat und 1% Natriumchlorid zu den entsprechenden Säuren zu oxydieren. Bei ihrer Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd wird Ameisensäure zu Kohlendioxyd und Wasser, Essigsäure teilweise zu Kohlendioxyd und Ameisensäure, Propionsäure zu Kohlendioxyd und Acetaldehyd, Buttersäure dagegen zu 41% der Theorie in Aceton, in Acetaldehyd und Kohlendioxyd zerlegt. Das Ausgangsgemisch wird zunächst alkalisch gemacht, die Oxydation mit Silberoxyd vorgenommen, und die restlichen Alkohole, Äther und Kohlenwasserstoffe werden mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand, der die Fettsäuren enthält, wird angesäuert, und durch Wasserdampfdestillation werden die niedrigermolekularen Säuren von den nur wenig flüchtigen Croton- und Capronsäuren fast restlos abgetrennt. Nach der Oxydation der im Wasserdampfkondensat gesammelten Säuren mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisenalaun als Katalysator erfolgt die Bestimmung des Acetons nach der Methode von W. W. Tschelinzew und E. K. Nikitin[6]) oder jodometrisch. Hinsichtlich aller Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1498 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 342 (1936). — [2]) Hierzu vgl. auch diese Ztschrft. **103**, 209 (1935). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 132 (1936). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1511 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1030 (1936). — [5]) Synthet. Kautschuk (russ.) **5**, Nr. 9, S. 19 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1808 (1937). — [6]) Bull. Soc. chim. de France [4] **53**, 1130 (1933).

In dem ternären Gemisch von Acetylen, Monovinylacetylen und Divinylacetylen bestimmt man nach einem Vorschlag von A. L. Klebanski und I. M. Dobromilskaja[1]) zunächst die Summe der beiden letzteren Gase durch Absorption in 80%iger Schwefelsäure. Eine zweite Teilprobe wird mit dem gleichen Volumen eines Inertgases verdünnt; in dieser Probe wird der Gehalt an Divinylacetylen durch Absorption in alkalischer Quecksilbercyanidlösung ermittelt.

Bestimmungen des Molekulargewichtes von Natriumdivinylpolymeren nach der Methode der unvollkommenen Vulkanisierung von T. Midgley, A. L. Henne und A. F. Shepard[2]) haben W. A. Komarow und S. F. Walter[3]) vorgenommen. Das Polymerisat wird zunächst in Benzol gelöst und die klare Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur zur Trockne eingedampft. 40 *g* des Polymerengemisches werden durch einstündiges Erhitzen auf 100° mit 1,57 *g* Tetramethylthiuramdisulfid vulkanisiert; nach Abkühlung wird das Produkt wiederum in Benzol gelöst. Durch steigenden Zusatz von Alkohol fällt man die sulfurierten Polymeren fraktioniert aus und bestimmt in diesen den Schwefelgehalt. Unter der Voraussetzung, daß die Fraktion mit niedrigstem Schwefelgehalt ein und zwei Atome Schwefel enthält, wird das Molekulargewicht berechnet. H. Brückner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

A. Grohmann-Mainz.

Wein. Zur Vereinheitlichung der Methoden der Weinanalyse hat eine von dem Internationalen Landwirtschaftsinstitut[4]) im Benehmen mit dem Internationalen Weinamt vom 9.—11. April 1934 nach Rom einberufene Konferenz von zehn Weinbauländern (außer Deutschland) festgesetzt: 1. eine summarische Schnellmethode zur Vorprüfung der Weine; 2. eine eingehende Methode (Näheres im Original).

A. Jermstad und O. Östby[5]) haben eine Methode zur Bestimmung von Alkaloiden in Chinawein ausgearbeitet, die Aufschluß gibt über den Alkaloidgehalt des Chinaweins. 50 *g* Chinawein werden in einer kleinen, gewogenen Porzellanschale im siedenden Wasserbad auf etwa 10 *g* eingedampft. Der Rückstand wird mit insgesamt 15 *g* Wasser in einen Kolben von etwa 200 *ccm* Inhalt gebracht und nach dem Erkalten mit 25 *g* Chloroform sowie nach kräftigem Umschütteln mit 50 *g* Äther versetzt. Das Gemisch wird 2—3 Min. lang erneut durchgeschüttelt. Zur

---

[1]) Synthet. Kautschuk (russ.) **5**, Nr. 9, S. 12 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I. 1808 (1937). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1156 (1934). — [3]) Synthet. Kautschuk (russ.) **5**, Nr. 10, S. 11 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I. 2480 (1937). — [4]) L. Benvegnin, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 268 (1934). — [5]) Pharm. Zentralhalle **77**, 313 (1936).

Mischung fügt man 5 *ccm* Natronlauge (1:4) und schüttelt wiederum kräftig während 10 Min. Nach Zusatz von 2 *g* Traganth und kräftigem Schütteln während 2 Min. filtriert man 60 *g* der klaren Äther-Chloroformlösung (= 40 *g* Chinawein) durch ein Wattebäuschchen in einen gewogenen Kolben von etwa 200 *ccm* Inhalt. Das Lösungsmittel wird unmittelbar abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 *ccm* absolutem Alkohol übergossen, der auf dem Wasserbad vollständig verdunstet wird. Der Rest wird durch schwaches Erwärmen in 20 *ccm* Weingeist gelöst. Nach Zusatz von 20 *ccm* Wasser, 5 Tropfen Methylrotlösung und 2 Tropfen Methylenblaulösung wird die noch warme Flüssigkeit mit 0,1 n-Salzsäure bis zum Farbumschlag titriert (1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure = 0,03092 *g* China-Alkaloide, als Chinin und Cinchonin berechnet).

Zur Frage, ob sich die ebulliometrischen Methoden zur Bestimmung des Alkohols durch ein anderes Verfahren ersetzen lassen, nehmen E. Monti und de Astis[1]) Stellung. Monti schlägt als Ersatz eine Methode vor, bei der aus der Differenz der spezifischen Gewichte des Weines und des entgeisteten Weines mit Hilfe eigener Tabellen der Alkoholgehalt ermittelt wird. de Astis weist demgegenüber auf die Nachteile dieser Methode hin (Ungenauigkeit der Tabellen, Verdampfen flüchtiger Säuren, eines Teiles von Milchsäure, Äther usw. beim Kochen, lange Dauer der Bestimmung, Anwendbarkeit nur im Laboratorium); er ist der Meinung, daß ein gutes und richtig konstruiertes Ebullioskop bei sorgfaltiger und richtiger Anwendung wertvolle Dienste zu leisten vermag, und zwar sowohl für den Weinerzeuger und Weinhändler als auch im chemischen Laboratorium und belegt das Für und Wider.

Zur schnellen Bestimmung der Gesamtsäuren in der Wein- und Obstweinpraxis gibt F. Holzbach[2]) ein Titrationsverfahren an, die sogenannte „trockene Titration" mittels Filtrierpapierstreifen, die mit genau bestimmten Alkalimengen getränkt sind und deren Alkalimenge je Streifen 0,5 bzw. $1^0/_{00}$ Säure im Liter Flüssigkeit entspricht. Streifen für Streifen wird in die Flüssigkeit eingelegt; jedesmal nach dem Einlegen eines Streifens wird die Reaktion der Flüssigkeit durch Tüpfeln auf gelbem Indikatorpapier geprüft. Das Indikatorpapier wird mit einer Lösung von Bromkresolpurpur ($p_H = 6,8$) hergestellt und ist gegen einen Alkaliüberschuß sehr empfindlich. Ist die Flüssigkeit neutral so färbt ein Tropfen von ihr das gelbe Papier satt graublau; bei dem geringsten Alkaliüberschuß schlägt die Farbe des Indikatorpapiers nach Violett um. Auch dunkle Flüssigkeiten können auf diese Weise „trocken" titriert werden, da der gelbe Farbstoff nur gegen Alkali empfindlich ist. Aus der Zahl der zur Neutralisation verbrauchten Alkalistreifen ergibt sich in einer für die Praxis genügenden Weise der Säuregehalt der Flüssigkeit.

Flüchtige Säuren. G. Amadio und L. Paronetta[3]) haben vergleichende Bestimmungen der flüchtigen Säuren im Acidacetimeter nach Jozzi (Abdestillieren mit überhitztem Wasserdampf von

[1]) Das Weinland 8, 208 (1936). — [2]) Sbornik československ. Akad. Zemědělské 11, 271 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3853 (1936). — [3]) Ananli Chim. Appl. 26, 173 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3006 (1936).

etwa 260°) und nach der amtlichen italienischen Methode ausgeführt. Die erhaltenen Werte zeigen für die Praxis genügende Übereinstimmung.

A. A. Perazzo und A. C. Arbrecchi[1]) bestimmen die flüchtigen Säuren in Weinen, die freie oder gebundene schweflige Säure enthalten, in der Art, daß sie in das Rohr des Volatimeters nach Cazenave[2]) 10 *ccm* Wein geben, dazu 4—5 Tropfen Stärkelösung und 0,2 n-Jodlösung bis zur Blaufärbung, dann noch 0,1—0,3 *ccm* im Überschuß und zum Schluß einige Tropfen Paraffinöl hinzufügen. Die weitere Bestimmung erfolgt nach Cazenave.

An Stelle des genauen, aber umständlichen Verfahrens von Ch. Bertin[3]) (Kochen des Weines am Rückflußkühler) empfiehlt R. Marcille[4]) folgende Schnellmethode: Man titriert im Destillat die gesamte flüchtige Säure gegen Phenolphthalein, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:5) an und titriert jodometrisch die freie schweflige Säure; dann macht man mit Natronlauge deutlich alkalisch, kocht 5 Min. und titriert kalt die gebundene schweflige Säure nach dem Ansäuern. Es entspricht dann die organische flüchtige Säure der gesamten flüchtigen Säure vermindert um das 1,5fache der freien schwefligen Säure weniger dem 0,8fachen der gebundenen schwefligen Säure, jeweils in Gramm im Liter.

P. Jaulmes[5]) weist darauf hin, daß bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein die Störung durch gleichzeitig übergehende Milchsäure nicht so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann; er nimmt folgende vereinfachte Rektifikation vor: Zur Bestimmung der freien und der an Aldehyde im Destillat gebundenen schwefligen Säure neutralisiert man sofort nach Bestimmung der flüchtigen Säuren und der freien schwefligen Säure nahezu mit Soda, fügt zur Pufferung 20 *ccm* gesättigte Boraxlösung hinzu und titriert dann beim p_H-Wert 9,5 mit Jodlösung. Da die aldehydschweflige Säure ($CH_3 . CHOH . SO_3H$) einwertig ist, hat man für die acidimetrische Titration nur die Hälfte des mit Jodlösung für SO_2 erhaltenen Wertes abzuziehen.

Unter Bezug auf diese Angabe von Jaulmes beschreiben L. Ferré und P. Archinard[6]) eine praktische Vorrichtung zum Zurückhalten der Milchsäure (bis unter 0,5%) und von Salicylsäure (siehe Original).

Gegenüber den Einwänden von L. Semichon und M. Flanzy[7]), daß Essigsäure durch konzentrierten Traubenmost, Stärke, Gummi, Tannin oder Glucose zurückgehalten werde, konnte P. Jaulmes[8]) bei der Nachprüfung diese Beobachtung nicht im geringsten bestätigen. Scheinbar abweichende Fälle waren auf die Veränderung der Lösungen durch Pilzwachstum oder reversible Bindung eines Teiles der Essigsäure durch in den Kolloiden enthaltene alkalische Stoffe zurückzuführen. Die

[1]) An. asoc. quim. argentina **21**, 156 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 678 (1934). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **91**, 315 (1933). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 218 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **81**, 330 (1930). — [4]) Ann. falsific. **27**, 348 (1934). — [5]) Ann. falsific. **27**, 547 (1934). — [6]) Ann. falsific. **28**, 9 (1935). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **89**, 472 (1932). — [8]) Bull. Pharm. Sud-Est **39**, 314 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3169 (1935).

durch die Einwirkung des Kalkhydrates auf den Weinextrakt freiwerdende flüchtige Säure wird wenigstens zum großen Teil durch Einwirkung des Kalkes auf den Zucker veranlaßt.

In zwei weiteren Mitteilungen wendet sich P. Jaulmes[1]) gegen die Vorschriften der amtlichen französischen Methode zur Bestimmung der flüchtigen Säuren. Er verwirft das vorgeschriebene Kochen des Weines mit Kalkhydrat zwecks Klärung des Weines, weil sich dabei selbst bei geringem Überschuß an Kalk und kurzer Kochzeit Ameisensäure und Essigsäure aus dem Zucker bilden. Im Gegensatz zu Weinen mit hohem Milchsäuregehalt oder bei Weißweinen mit hohem Gehalt an schwefliger Säure und Aldehyd hält Jaulmes[2]) es bei Bestimmung der flüchtigen Säure im Rotwein für unzweckmäßig, für die im Destillat gebundene schweflige Säure eine Korrektur anzubringen oder eine Rektifizierkolonne zur Verhinderung des Übergehens von Milchsäure in das Destillat zu verwenden.

In einer Abhandlung über die chemischen Bestandteile des Weines, Glycerin und Milchsäure bespricht L. Espil[3]) die bisherigen Bestimmungsmethoden und gibt ausführliche Verbesserungsvorschläge und Tabellen.

Schweflige Säure. Zur Bestimmung der freien und der gesamten schwefligen Säure in Rotweinen verwenden L. Benvegnin und E. Capt[4]) bei der jodometrischen Titration eine Beleuchtungsvorrichtung, bei der das Licht einer 40 Watt-Lampe durch eine gesättigte Kaliumchromatlösung filtriert von unten durch den Titrationskolben geht (Skizze der Vorrichtung im Original). Die Ergebnisse der Titration gegen Stärke als Indikator sind innerhalb 0,1 *ccm* scharf und stimmen mit der Titration im Tageslicht überein.

R. Marcille[5]) gibt für die Bestimmung der freien schwefligen Säure im Wein folgende Vorschrift: Die freie schweflige Säure wird ermittelt durch die Differenz zwischen direkt vom Wein gebundenem Jod und dem nach Entschwefelung gebundenen. Die Bestimmungen werden in 10 *ccm* unverdünntem, mit 5—6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:5) angesäuertem Wein ausgeführt; bei Rotwein wird der Jodüberschuß durch Tüpfeln gegen Stärkelösung festgestellt. Auch für die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure nach Hydrolyse mit Sodalösung wird eine Vorschrift angegeben. Marcille[6]) geht auch auf die Vorschläge von P. Jaulmes[7]) ein und setzt zur Behebung der Abweichungen seines Verfahrens von den Jaulmesschen Verfahren verbesserte Umrechnungsfaktoren ein (siehe Original).

C. Şumuleanu und G. Ghimicescu[8]) haben Mikromethoden zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein ausgearbeitet.

---

[1]) Bull. Pharm. Sud-Est **39**, 235 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2751 (1935); Ann. falsific. **28**, 540 (1935). — [2]) Bull. Pharm. Sud-Est **38**, 452 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2459 (1935). — [3]) Bull. Soc. Chim. de France [5] **3**, 1334 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1579 (1937). — [4]) Ann. falsific. **27**, 260 (1934). — [5]) Ann. falsific. **28**, 93 (1935). — [6]) Ann. falsific. **28**, 360 (1935). — [7]) Bull. Pharm. Sud-Est **38**, 452 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2459 (1935). — [8]) Ann. sci. Univ. Jassy **21**, 377 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 449 (1935).

Die gesamte schweflige Säure wird bestimmt durch Destillation von 5 *ccm* Wein in einem besonderen Apparat im Wasserstoffstrom, Auffangen der schwefligen Säure in Kalilauge, die Bildung von Sulfitaldehyd verhindert, Eintragen in eine 0,02 n-Jodlösung und Zurücktitrieren des Jodüberschusses mit 0,01 n-Thiosulfatlösung. Die freie schweflige Säure wird in der gleichen Weise bestimmt, das Destillat aber in 0,02 n-Jod-Jodkaliumlösung aufgefangen, die nur die freie schweflige Säure oxydiert und nicht die als Sulfitaldehyd vorliegende. Der Jodüberschuß wird dann wieder mit 0,01 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Hierzu bemerkt M. V. Ionescu[1]), daß mit dem Verfahren von Şumuleanu und Ghimicescu sowohl die wirkliche freie schweflige Säure als auch der größte Teil der gebundenen schwefligen Säure bestimmt wird, die letztere in einer solchen Menge, daß die Methode eine Mikromethode zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure bilden könnte. Allerdings wird nicht die erforderliche Genauigkeit erreicht, weil in einem neutralen Mittel eine abermalige Bindung nicht verhindert werden kann, außer in dem theoretischen Fall, wenn die Dauer der Berührung der Komponenten Null wäre.

Organische Säuren. Zur quantitativen Trennung und Bestimmung der im Wein enthaltenen organischen Säuren trennen F. Konek und E. Wettstein[2]) diese Säuren in zwei Gruppen: in Oxysäuren (Äpfel-, Weinsäure usw.) und Paraffinsäuren (Essig-, Bernsteinsäure usw.). Erhitzt man ein Gemisch der genannten vier Säuren mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid auf etwa 150°, so findet Benzoylierung der Oxysäuren unter gleichzeitiger Anhydridbildung sämtlicher Reaktionsprodukte statt (Bernsteinsäure wird gleichfalls in Succinanhydrid übergeführt!). Durch Digerieren des festen Reaktionsproduktes mit heißem Wasser werden sämtliche Anhydride hydratisiert, wobei sich die in kaltem Wasser unlöslichen Benzoyläpfelsäure und die Dibenzoylweinsäure mitsamt der aus überschüssigem Benzoylchlorid stammenden Benzoesäure quantitativ abscheiden. Nach Filtration werden die im Filtrat verbliebenen, nicht benzoylierten Essigsäure und Bernsteinsäure nach bekannten Methoden getrennt und bestimmt. Der krystallinische Niederschlag wird mit Kalilauge verseift und die Lösung angesäuert, wobei Benzoesäure so gut wie quantitativ ausfällt (der etwa in Lösung verbliebene Rest kann durch ein entsprechendes Extraktionsmittel entfernt werden). Die in Lösung verbliebenen Säuren, Äpfelsäure und Weinsäure, werden nach bekannten Verfahren getrennt und bestimmt.

Zur Bestimmung des sauren Kaliumtartrats und der freien Weinsäure in Mosten und Weinen empfiehlt C. Béis[3]) folgende Schnellmethode: Man bestimmt die Säure von Most oder Wein durch Verdünnen von 20 *ccm* mit der 10fachen Menge von kohlensäurefreiem Wasser, das mit einigen Tropfen 0,1 n-Natronlauge eben alkalisch gemacht

[1]) Bul. Acad. inalte Stud. agronom. Cluj **6** (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3238 (1937). — [2]) Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. **51**, 305 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1629 (1935). — [3]) Praktika **9**, 201 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3730 (1935).

ist. Eine zweite Probe mischt man allmählich mit säurefreiem 95%igen Alkohol und reibt die Gefäßwand mit einem Glasstab, um die Ausscheidung des sauren Kaliumtartrats zu beschleunigen. Mitausfallende Gummistoffe stören nicht, weil sie neutral sind. Nach 1 Stde. ist die Fällung bis auf etwa 5 *mg* des Salzes in 100 *ccm* vollständig. 150 *ccm* Filtrat werden nun mit der 3fachen Menge Wasser verdünnt und auf gleiche Alkalität mit derselben 0,1 n-Natronlauge titriert wie bei der Säurebestimmung. Die Titrationsdifferenz liefert nach geeigneter Umrechnung den gefällten Weinstein. Die Bestimmung der freien Weinsäure erfolgt nach Umwandlung in saures Kaliumtartrat aus der Differenz. Für diese Umwandlung fügt man zu 20 *ccm* Most oder Wein höchstens die 5fache theoretische Menge Kaliumacetat oder mindestens 15fache theoretische Menge Kaliumbromid und verfährt wie oben. Ob auch die Gummistoffe aus nichtgriechischen Weinen neutral reagieren, bedarf noch der Nachprüfung.

E. Peynaud[1]) macht nähere Angaben zur Bestimmung der Weinsäure in Mosten und Weinen nach den Racematmethoden. Von dem klaren Wein mit normalem Weinsäuregehalt gibt man 10 *ccm* – 50 *ccm* Wasser in ein Becherglas und fügt 10 *ccm* einer Lösung von Ammonium-*l*-tartrat (20 *g* *l*), brauchbar für 0,5 – 5 *g* Weinsäure Liter, zu. Nach Mischung gibt man 10 *ccm* Calciumacetatlösung nach Kling (16 *g* Calciumcarbonat in 120 *ccm* verdünnter Essigsäure auf 1 *l*) zu und filtriert nach Stehenlassen über Nacht durch Dekantation, wäscht mit 5 *ccm* kaltem Wasser aus und löst in höchstens 50 *ccm* 0,05 n-Salzsäure, neutralisiert gegen Lackmus mit Ammoniak, hält 30 Sek. siedend und filtriert nach 1 Stde. unter zweimaligem Auswaschen mit je 5 *ccm* kaltem Wasser. Nun wird der Niederschlag in 50 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure gelöst und mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung heiß nach näherer Angabe titriert. Weinsäure in Milliäquivalenten = *ccm* Kaliumpermanganatlösung × 100 : 65. Nur einmalige Fällung mit Calciumacetat oder Calciumsulfat liefert ungenaue Ergebnisse. Das Verfahren von Kling wird besonders auch bei weinsäurearmen Weinen durch das längere Stehen des ersten Niederschlags und die zweite Fällung durch Neutralisation mit Ammoniak statt durch erneute Calciumacetatfällung zuverlässig und genau.

J. Schindler und K. Kozák[2]) haben verschiedene Mängel der Methode von G. Denigès zur Bestimmung der Citronensäure nachgewiesen. Das von R. Kunz und von C. v. d. Heide[3]) abgeänderte Stahresche Verfahren (Überführung in Pentabromaceton) vereinfachen sie durch Zugabe von Kaliumbromid sofort nach dem Ansäuern und durch Oxydation mit 10 *ccm* 5%iger Kaliumpermanganatlösung (bei Rotwein 15 *ccm*). Das „Penta" wird in Petroläther gelöst und durch Überführung der aus dieser Lösung gewonnenen Krystalle in Bromoform bzw. Bestimmung des Schmelzpunktes (73°) identifiziert. (Die Methode ist durch die Verfahren von P. Berg und G. Schulze sowie von O. Reichard überholt; siehe die nachstehenden Berichte!)

[1]) Ann. falsific. **28**, 260 (1936). — [2]) Chem. Listy Vědu Prumysl **28**, 95 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II. 1859 (1934). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **66**, 250 (1925).

P. Berg und G. Schulze[1]) beschreiben ein neues Verfahren zur Bestimmung der Citronensäure im Wein als Pentabromaceton („Penta"), und zwar benutzen sie die Methode von P. A. Kometiani[2]), der die Pentamenge titrimetrisch über den Bromgehalt dieses Körpers bestimmt an Stelle des umständlichen und zu Ungenauigkeiten führenden Trocknens und Wägens des Penta. Die Oxydation der Citronensäure und anderer organischer Stoffe des Weines wird mit Kaliumpermanganat und die Bromierung mit einer Kaliumbromid-Schwefelsäurelösung bei Gegenwart von Ammoniumsulfat vorgenommen zur Hemmung der anfangs recht kräftig einsetzenden Oxydationsreaktion und Verhinderung einer Überoxydation der Citronensäure ohne Bildung des Bromierungsproduktes. Die Mengen an Oxydations- und Bromierungsmitteln werden dem Extraktgehalt des Weines angepaßt. Die optimale Reaktionstemperatur wurde bei 15° ermittelt, die Reaktionsdauer auf 1 Stde. festgesetzt. Eine Beschleunigung beider Reaktionen durch mechanische Einwirkung (Schütteln, Durchleiten von Luft oder Gasen) muß vermieden werden, da das Mangan auch noch als Manganniederschlag eine zerstörende Wirkung auf die Citronensäure oder das gebildete Bromierungsprodukt ausübt. Auch der Zusatz von Ferroammoniumsulfat zur Entfernung des Manganniederschlages muß zum Schutze des gebildeten Penta vorsichtig erfolgen. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse geben die Verfasser nachfolgende Arbeitsvorschrift:

100 *ccm* Wein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad auf etwa 40—50 *ccm* eingedampft und darauf in einen 100 *ccm* fassenden Meßzylinder mit Glasstopfen übergespült. Nach dem Erkalten setzt man eine Messerspitze Kieselgur und bei Weißweinen 20 *ccm*, bei Rotweinen je nach Farbtiefe 30—50 *ccm* gesättigtes Bromwasser hinzu, füllt mit Wasser auf 100 *ccm* auf und schüttelt durch. Das stets vorrätig zu haltende Bromwasser ist vor der Anwendung durch kräftiges Schütteln des Gefäßes, das noch größere Mengen ungelöstes Brom enthalten muß, nochmals frisch zu sättigen, so daß es eine tief rotbraune Farbe aufweist. Durch die Verwendung von Bromwasser von nicht hinreichender Stärke kann der Ablauf der Reaktion ungünstig beeinflußt werden. Nach der Brombehandlung wird sofort die Filtration vorgenommen; es eignen sich hierzu am besten die Faltenfilter von Schleicher und Schüll Nr. 572½, Durchmesser 12,5 *cm*. Bei tief dunklen Rotweinen führt die Brombehandlung häufig zu ungewöhnlich starken Abscheidungen. In diesem Fall ist es empfehlenswert, etwa gegen Ende der Filtration einen Filterwechsel vorzunehmen, um die Filtrationsdauer abzukürzen. 80 *ccm* des mit einem Meßzylinder abgemessenen klaren Filtrates werden in einen 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben getan und mit einer dem Extraktgehalt des Weines entsprechenden Menge (siehe Tabelle S. 157) Kaliumbromid-Schwefelsäurelösung versetzt und genau auf 15° (Thermometer) gebracht (Mischung I). In einem anderen Kolben wird die jeweils zur Anwendung

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 605 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **86**, 359 (1931).

kommende Menge (siehe Tabelle) 5%ige Kaliumpermanganatlösung mit einer stets gleich bleibenden Menge, nämlich 50 *ccm* Ammoniumsulfatlösung (38 *g* in 100 *ccm* Wasser) vermischt und der Kolbeninhalt gleichfalls auf die Temperatur von 15° eingestellt (Mischung II). Die Art des Zusatzes der Mischung II zu der Mischung I ist von Einfluß auf den Erhalt genauer Ergebnisse; deshalb ist folgendes zu beachten: Der Zusatz der Mischung II zu I erfolgt in einem Guß. Dann erst ist das Reaktionsgemisch sofort durch ein mehrmaliges Umschwenken, das etwa 3—5 Sek. in Anspruch nehmen soll, zu mischen. Nunmehr bleibt der Kolben bei gewöhnlicher Temperatur 1 Stde. lang stehen; in dieser Zeit darf er weder geschüttelt noch einer größeren Erschütterung ausgesetzt werden.

Nach Ablauf des 1stündigen Stehens wird der Kolben etwa 20 bis 30 Min. lang in ein Gefäß mit Eiswasser gestellt; auch hierbei ist ein Aufrühren des Niederschlages möglichst zu vermeiden. Alsdann fügt man 5 *ccm* Ferroammoniumsulfatlösung [in 100 *ccm* 30 *g* Ferroammoniumsulfat, 5 *g* Kaliumbromid, 5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:3)] hinzu und schüttelt kurz um. Falls der Manganniederschlag nach 10 Min. noch nicht bis auf geringe Reste verschwunden ist, wiederholt man den Zusatz (2—5 *ccm*) und läßt wiederum 10 Min. lang stehen. Sollte eine merkliche Aufhellung des Reaktionsgemisches selbst jetzt noch nicht erkennbar sein, so ist ein weiterer Zusatz von Eisenlösung erforderlich. Für gewöhnlich reichen jedoch 5—10 *ccm* Eisenlösung aus, um die Hauptmenge des Manganniederschlages zu lösen. Es ist nicht notwendig und auch nicht erwünscht, durch fortwährenden Zusatz von Eisenlösung den Manganniederschlag schnell zum Verschwinden zu bringen. Da das Reaktionsgemisch zur völligen Abscheidung des etwa vorhandenen Penta mehrere Stunden stehen bleiben muß, wirkt die zugegebene Eisenlösung dahin, daß noch etwa vorhandene kleinere Mengen des Manganniederschlages nach und nach in Lösung gehen. Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so können die letzten Reste des Manganniederschlages sodann durch einen weiteren Zusatz von Eisenlösung entfernt werden oder besser, sie bleiben bei der Filtration unberücksichtigt, da sie bei der nachfolgenden Lösung des Penta in Alkohol unlöslich auf dem Filter zurückbleiben. Zu bemerken ist, daß die Arbeiten zum mindesten bis zum Absitzenlassen des Penta ohne Unterbrechung an einem Tage ausgeführt werden müssen. Aber auch das Abfiltrieren des Penta darf nicht später als am nächsten Tage, also etwa 15—18 Stunden nach Beendigung der Reaktion, vorgenommen werden.

Zum Abfiltrieren des Penta werden mit Glaswolle und Asbest gestopfte Allihnsche Röhren benutzt, die an die Saugflasche der Wasserstrahlpumpe angeschlossen werden. Es empfiehlt sich, Allihnsche Röhren von etwas größerem Ausmaß zu verwenden, als es die gewöhnlichen Zuckerröhren haben (der obere, weite Teil faßt etwa 20 *ccm*; Länge und Weite desselben = 11 *cm* und 1,8 *cm*). Die Röhren erhalten zunächst eine Lage festgestopfter Glaswolle (Höhe etwa 0,5—1 *cm*) und darauf eine etwa 1 *cm* hohe Schicht von langfaserigem Asbest, der in gewohnter Weise so zu stopfen ist, daß das Filtrieren an der Wassersaugpumpe

schnell, aber doch sicher von statten geht bei anfangs gelinder Saugwirkung, die nach und nach verstärkt wird. Nachdem die im Kolben verbliebenen Reste möglichst vollkommen mit Wasser auf das Filter gebracht sind, wird letzteres mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Ein längeres Durchsaugen von Luft durch das Filter ist zu vermeiden; es genügt, wenn das Wasser in der Hauptsache abgetropft ist. Nunmehr erfolgt die Auflösung des Penta in Alkohol (96%). Zum Auffangen der alkoholischen Lösung wird ein großer, etwa 1 *l* fassender Erlenmeyerkolben benutzt, da in diesem Gefäß später die Titration vorgenommen wird. Als Verschluß des Kolbens dient ein zweimal durchbohrter Stopfen (Kork oder Gummi). In die eine Öffnung wird das zur Filtration benutzte Allihnsche Rohr eingeführt, während die andere Öffnung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr enthält, das durch einen Gummischlauch mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Zweckmäßig wird zwischen Kolben und Pumpe noch eine leere Saugflasche oder Waschflasche geschaltet. Bei vorsichtigem Arbeiten ist es durchaus möglich, einen gewöhnlichen, nicht allzu dünnwandigen Erlenmeyerkolben der gelinden Saugwirkung der Wasserpumpe auszusetzen. Bevor diese in Anwendung gebracht wird, beschickt man den vom Penta entleerten Reaktionskolben mit etwa 20 *ccm* Alkohol, um die an den Wandungen des Kolbens etwa noch haftenden Reste des Penta zu lösen, und benutzt den Alkohol dann weiter zum Lösen des Niederschlages in dem Allihnschen Rohr. Sind nur geringe Mengen Penta vorhanden, so erfolgt die Lösung sehr schnell; die abtropfende Flüssigkeit ist anfangs infolge des aus der Filterschicht mit aufgenommenen Wassers milchig trüb. Darauf wird das Allihnsche Rohr bei gelinder Wirkung der Wasserstrahlpumpe mit dem Rest des Alkohols durchgespült. Dieses Durchspülen wird noch zweimal mit je 20 *ccm* Alkohol wiederholt. Sind größere Mengen Penta vorhanden, so empfiehlt es sich, die Einwirkung des Alkohols durch Aufrühren der oberen Schicht der Filtermasse mit einem Glasstab zu unterstützen. Ebenso ist es zweckmäßig, den Alkohol für die letzten beiden Spülungen vorher zu erwärmen. Die alkoholische Lösung des Penta ist farblos; bei Anwendung von heißem Alkohol oder bei längerem Stehen der Lösung tritt je nach dem Gehalt an Penta eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung auf.

Nach Kometiani wird nunmehr die alkoholische Lösung des Penta mit 5 *ccm* Eisessig und mit 5—10 *ccm* alkoholischer Natriumjodidlösung (20 *g* Natriumjodid in 100 *ccm* Alkohol von 96%) versetzt und während 20 Min. auf einem lebhaft siedenden, aber zugedeckten Wasserbad belassen. Die Kolbenöffnung wird dabei mit einer Glasbirne oder einem Uhrglas bedeckt, um einen zu starken Alkoholverlust zu vermeiden. Direktes Licht ist durch Vorstellen einer Pappscheibe oder dergleichen auszuschalten. Für einen Überschuß an Natriumjodid ist jeweils zu sorgen; die angegebenen Mengen reichen für geringe bis mittelgroße Citronensäuregehalte aus (bis etwa 0,1%); bei übermäßig großen Pentaabscheidungen ist der Zusatz auf etwa 15—20 *ccm* zu erhöhen. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbad wird der Kolben etwa 20—30 Min. lang in ein dunkles Fach zum Abkühlen gestellt. Hiernach kann die Titration vorgenommen

werden, die nach Zusatz von etwa 300–400 *ccm* Wasser in gewohnter Weise mit 0,1 n-Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator erfolgt. Unter Berücksichtigung der beschriebenen Arbeitsweise ergibt sich: 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 4,375 *mg* Citronensäure (wasserhaltig) in 100 *ccm* Wein.

Bei Weinen mit mehr als 5 *g* Gesamtextrakt in 100 *ccm* wird die Bestimmung mit entsprechend weniger als 100 *ccm* durchgeführt. Enthält der Wein z. B. 8 *g* Gesamtextrakt in 100 *ccm*, so werden 50 *ccm* des Weines ebenso behandelt wie 100 *ccm* eines Weines mit 4 *g* Gesamtextrakt; d. h. nach dem Abdampfen des Alkohols wird Bromwasser ebenfalls in der oben angegebenen Menge hinzugefügt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die Menge der erforderlichen Kaliumpermanganat- und Kaliumbromidlösung ergibt sich aus den Angaben in der Tabelle für 4 *g* Gesamtextrakt. Der Titrationswert ist in diesem Fall zu verdoppeln.

Tabelle für die erforderliche Menge der Reagenzien.

Extraktgehalt des Weines in 100 *ccm* (einschl. Zucker) bis	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0 *g*
Kaliumpermanganatlösung 5%ig	20	25	30	35	40	45	50 *ccm*
Kaliumbromid-Schwefelsäurelösung	20,0	22,5	25,0	27,5	30,0	32,5	35,0 *ccm*

(in 200 *ccm* 30 *g* Kaliumbromid und 25 *ccm* konz. Schwefelsäure)

(Diese neue Methode der Citronensäurebestimmung im Wein hat sich neben der Methode von O. Reichard[1]) gut eingeführt und läßt sich dem üblichen Arbeitsgang der Weinuntersuchung ohne nennenswerten Zeitverlust angliedern. Welcher Methode der Vorzug zu geben ist, muß die praktische Erfahrung ergeben.)

Auf dem Wege über die Bariumsalze der organischen Säuren des Weines, weiter über die Acetondicarbonsäure und schließlich das Aceton versuchen A. Heiduschka und H. Sommer[2]) die Citronensäure quantitativ zu bestimmen. Die Methode bedarf noch weiteren Ausbaues, um stets zu übereinstimmenden Werten zu führen. Die Vorschrift lautet folgendermaßen:

50 *ccm* Wein, die nicht mehr als 20 *mg* Citronensäure enthalten sollen, werden zur Abtrennung der Citronensäure in einem 250 *ccm* fassenden Becherglas mit 15 *ccm* kaltgesättigter Baritlauge versetzt und auf ungefähr 20 *ccm* eingedampft. Zu der noch heißen Lösung wird so viel 96%iger Alkohol zugegeben, daß sie ungefähr 50 vol.-%ig wird. Das Gemisch wird daraufhin möglichst rasch mit Eis gekühlt, der Niederschlag, der in der Hauptsache aus Bariumsalzen der Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Gerbsäure besteht, abfiltriert (11 *cm*-Filter) und mit eiskaltem, 50%igem Alkohol gut ausgewaschen. Die Bariumsalze werden vom Filter in dasselbe Becherglas mit 50%igem Alkohol zurückgespült, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und mit 50 *ccm* konz. Schwefelsäure unter zeit-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 138 (1934). — [2]) Pharm. Zentralhalle **76**, 593 (1935).

weiligem Umrühren bei 30—35° 4 Stdn. lang stehen gelassen. Um die entstandene Acetondicarbonsäure zu decarboxylieren und das Aceton abzutrennen, wird die stark schwefelsaure Lösung in einen vollständig mit Eis gefüllten, 250 *ccm* fassenden Rundkolben übergeführt. Der Rundkolben, der am zweckmäßigsten mit Normalschliff versehen ist, wird mit einem Reitmayeraufsatz verbunden, an den sich ein 30 *cm* langer Schlangenkühler ebenfalls mit Normalschliff anschließt. Als Vorlage dient ein mit Kältemischung gekühlter 500 *ccm*-Jodkolben, der etwas Wasser enthält, so daß der Vorstoß des Kühlers gerade eintauchen kann. Die Destillation ist nach $^3/_4$ Stdn. beendet. Das Destillat wird auf Zimmertemperatur erwärmt und zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen Acetaldehyds mit 5 *ccm* 25%iger Schwefelsäure und 3 *ccm* 5%iger Kaliumpermanganatlösung versetzt und $^3/_4$ Stdn. stehen gelassen. Dann entfernt man den Kaliumpermanganatüberschuß und den ausgeschiedenen Braunstein mit gesättigter Ferrosulfatlösung und destilliert nochmals in derselben Apparatur das Aceton ab. In den Jodkolben werden jetzt statt Wasser 20 *ccm* einer 2 n-Kalilauge gegeben. Im Destillat wird das Aceton nach Messinger bestimmt, indem man zu der alkalischen, auf Zimmertemperatur erwärmten Acetonlösung 20 *ccm* 0,1 n-Jodlösung zugibt, gut durchschüttelt, 2 Stdn. verschlossen stehen läßt, hierauf unter Eiskühlung mit 15 *ccm* 25%iger Schwefelsäure ansäuert und das nicht verbrauchte Jod zurücktitriert.

1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht 3,20 *mg* wasserfreier Citronensäure.

Das Verfahren zur Bestimmung der Citronensäure von O. Reichard[1]) hat H. Mohler[2]) nachgeprüft und als zuverlässig gefunden. Die Werte dürften bisweilen etwas zu niedrig ausfallen, was aber nicht von einschneidender Bedeutung ist. An Stelle von 40 *ccm* Kaliumpermanganatlösung nimmt Mohler nur 25 *ccm*. Bei mehr als 0,1 *g/l* Citronensäuregehalt verwendet er entsprechend weniger als 100 *ccm* Wein, wodurch sich der Multiplikationsfehler ungünstiger bemerkbar macht. Mohler bestätigt auch, daß Citronensäure ein normaler Bestandteil des Weines ist. Weine mit über 0,5 *g/l* Citronensäure sind des Citronensäurezusatzes verdächtig, Mengen unter 0,5 *g/l* schließen jedoch den Zusatz nicht aus. Mohler bespricht schließlich die biologische Entstehungs- und Abbaumöglichkeit der Citronensäure, ebenso die Weingesetzgebung der Länder im Hinblick auf die Citronensäure als Mittel der Kellerbehandlung.

A. Grohmann-Mainz.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Schwefelgehalt in Schlacken. Die Ausführung der Bestimmungen des Sulfid- und Sulfitschwefelgehaltes in Schlacken hat T. A. Kowanko[3]) beschrieben. Die feingepulverte Schlackenprobe wird

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 138 (1934). — [2]) Mitt. Lebensmitteluntersu. Hyg. **27**, 27 (1936). — [3]) Arb. VI. allruss. Mendelejew-Congr. theoret. angew. Chem. II, 351 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3450 (1936).

in einem Gasentwicklungsgerät mit 10%iger Kupfersulfatlösung und Alkohol übergossen, die Apparatur mit Kohlendioxyd luftfrei gespült und die Schlacke mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das ausgetriebene Schwefeldioxyd wird in eingestellter Jodlösung absorbiert und der Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Der in der Lösung zurückgebliebene Kupfersulfidniederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, in saurer Lösung mit Eisenchloridlösung behandelt und das gemäß der Reaktionsgleichung

$$2\,FeCl_3 + CuS = 2\,FeCl_2 + CuCl_2 + S$$

gebildete Eisenchlorür oxydimetrisch bestimmt. Die Dauer einer Sulfidbestimmung wird mit 50 Min., die einer Sulfitbestimmung mit 40 Min. angegeben.

Für die Bestimmung des Sulfid-Schwefelgehaltes in Schlacken haben N. A. Tananajew und I. I. Antoschtschenko[1]) folgendes vereinfachte Schnellverfahren entwickelt. 1 *g* der feingepulverten Schlackenprobe wird in einem Zersetzungskolben mit 50—75 *ccm* verdünnter Salzsäure versetzt. Die Zugabe der Säure erfolgt durch einen Tropftrichter, dessen Rohr bis an den Boden des Kolbens heranrückt. Als Absorptionsflüssigkeit für den entwickelten Schwefelwasserstoff dient Zinkatlösung; zu deren Herstellung werden 25 *g* Ätznatron in möglichst wenig Wasser gelöst und zu der heißen Natronlauge wird langsam eine gesättigte Lösung von 25 *g* Zinksulfat zugegeben. Je 1% Schwefelgehalt in der Schlacke werden 4,5 *ccm* dieser Zinkatlösung zugegeben und auf 50 *ccm* verdünnt. Nachdem die durch die Einwirkung der Säure entwickelten Gase durch Erhitzen vollkommen übergetrieben worden sind, werden zu der Absorptionslösung 10 oder 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung sowie das gleiche Volumen verdünnte Salzsäure zugegeben, und der Jodüberschuß wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. H. Brückner.

Als qualitative Reaktion zur Identifizierung von Ammoniumsulfat aus Steinkohlendestillationsgasen kann nach A. Bruno[2]) deren geringer Gehalt an Pyridinbasen dienen. Zu diesem Zweck wird eine Probe des Sulfats nach Zugabe weniger Tropfen Wasser mit Dicalciumphosphat verrieben, worauf die Pyridinbasen am Geruch erkannt werden können. H. Brückner.

Für die Bestimmung des Potentials, d. h. des Säuregehaltes von Säureschlamm hat S. Iossifow[3]) folgenden Weg eingeschlagen. Es wird die Dichte jedes Destillates (Ausgangsrohstoff) sowie des Säureschlammes bestimmt, die erstere um etwa 3—4% erhöht infolge der Dichtezunahme bei der Polymerisation, und aus dem Unterschied in den Dichtewerten das „Potential" berechnet. Das Verfahren hat zur Voraussetzung, daß sich die Schwefelsäurekonzentration des Säureschlammes in nur engen Grenzen ändert und durchschnittlich 66% beträgt. H. Brückner.

---

[1]) Ukrain. chem. Journ. **10**, 27 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3370 (1936). — [2]) Chim. et Ind. 14. Congr. Paris 1934; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2874 (1936). — [3]) Petrol.-Ind. Aserbaidshan russ.) **15**, 87 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1154 (1936).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Eine Mikromethode zur Bestimmung der Blausäure in Arzneigemischen beschreibt G. A. Weißmann[1]). Die Vorschriften der Arzneibücher erfordern zur Bestimmung der Blausäure in Mercuricyanid, -oxycyanid, Bittermandelwasser usw. größere Mengen Substanz, während diese Mittel entweder in stark verdünnten Lösungen oder, wie Bittermandelwasser, oft in kleinen Mengen in Arzneigemischen verschrieben werden. Weißmann hat die jodometrische Methode von E. Schulek[2]) für diese Zwecke abgeändert und mit ihr die besten Resultate erhalten. Schulek schüttelt 20 Tabletten von je 0,2 *mg* Mercuricyanid mit 5 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und 50 *ccm* Wasser bis zum Zerfall, füllt dann auf 100 *ccm* auf und versetzt 50 *ccm* des Filtrats mit 5 *ccm* 20%iger Phosphorsäure, 1 *ccm* Bromwasser und 1 *g* Natriumchlorid. Man läßt 10 Min. stehen und entfernt dann den Bromüberschuß durch Zugabe von 2 *ccm* 5%iger Phenollösung, setzt 0,5 *g* Kaliumjodid hinzu und titriert mit 0,01 n-Thiosulfatlösung; 1 *ccm* der Thiosulfatlösung entspricht dabei 0,000631 *g* Mercuricyanid oder 0,001173 *g* Oxycyanid. Die Bestimmung der freien Blausäure im Bittermandelwasser erfolgt bei einer Einwage von mindestens 0,5 *g* nach Weißmann in derselben Weise wie oben beschrieben.

Zur Bestimmung der gebundenen Blausäure im Bittermandelwasser bringt man nach Weißmann eine Einwage von 0,2—0,3 *g* in einen Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen, setzt 5 *ccm* n-Natronlauge hinzu und erwärmt 5 Min. im Wasserbad. Nach dem Abkühlen setzt man 50 *ccm* Wasser und 6 *ccm* 20%ige Phosphorsäure hinzu und verfährt weiter wie oben gesagt. Handelt es sich um Arzneimischungen, die Aufgüsse und Tinkturen enthalten, so wägt man eine Einwage, die mindestens 0,3 *g* Bittermandelwasser entspricht, in einen 500 *ccm*-Kolben ein, setzt 5 *ccm* n-Natronlauge hinzu und dampft auf dem Wasserbad auf 2—3 *ccm* ein. Nach dem Abkühlen setzt man einen Dephlegmator auf den Kolben, verbindet diesen mit einem Liebigschen Kühler und legt einen Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen vor, welchen man vorher mit 25 *ccm* 0,2 n-Natronlauge beschickt hat. Über das Kühlerende wird ein Gummischlauch gezogen, der in die vorgelegte Lauge eintauchen soll. Dann gibt man rasch zur eingeengten Lösung 50—60 *ccm* 3%ige Phosphorsäure hinzu und destilliert auf dem Sandbad 25—30 *ccm* in die vorgelegte Lauge. In der Vorlage bestimmt man die Blausäure wie beschrieben. Dabei entspricht 1 *ccm* der 0,01 n-Thiosulfatlösung 0,000135 *g* Blausäure und die gefundene Menge Blausäure, mit 1000 multipliziert, gibt die Menge Bittermandelwasser in Grammen an. W. Dehio.

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **77**, 361 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **62**, 337 (1923); siehe auch E. Schulek und A. Stasiak, vgl. diese Ztschrft. **77**, 395 (1929).

Polarographische Analysenvorschriften.

Von

Dr. Karl Schwarz, Wien.

I. Chemisches Universitätslaboratorium.

[Eingegangen am 22. September 1938.]

1. Allgemeine Bemerkungen.

Die polarographische Analysenmethode, die besonders zur schnellen Durchführung von Serienanalysen geeignet ist, findet in der letzten Zeit rasch wachsende Verbreitung. Leider besteht beim praktischen Arbeiten zur Zeit noch ein ausgesprochener Mangel an sorgfältig erprobten Analysenvorschriften. Die Laboratorien, die die Polarographie verwenden wollen, müssen sich die geeigneten Vorschriften, Grundlösungen usw., meist erst ausarbeiten. Selbst die in der Literatur angegebenen Analysenmethoden sind vielfach unzureichend und erleichtern bestenfalls die genannten Vorarbeiten.

Der Verfasser hatte in letzter Zeit vielfach Gelegenheit, sich einerseits über die verschiedenen Bedürfnisse auf diesem Gebiet zu unterrichten und sich andererseits selbst ein wenig mit der Ausarbeitung derartiger Analysenmethoden zu beschäftigen. Die dabei gesammelten Erfahrungen sollen in einer Reihe kurz gefaßter Veröffentlichungen festgelegt und den Fachgenossen zugänglich gemacht werden. Über Einzelheiten der polarographischen Methode soll hier nur berichtet werden, soweit es sich um wesentliche Neuerungen gegenüber den Angaben der Literatur handelt. Als grundlegende Einführung sei hier für den Praktiker besonders die Monographie von H. Hohn[1]) genannt, die zur Zeit wohl das Beste auf diesem Gebiet ist. Es sei jedoch dazu bemerkt, daß es sich bei dieser Schrift nicht um eine Sammlung von bewährten Analysenmethoden handelt, wie der Titel zunächst den Anschein erwecken könnte, sondern das Büchlein soll in erster Linie als Lehrbuch zur Einführung in die polarographische Methode dienen. In klarer Übersicht sind die Schwierigkeiten und die grundsätzlichen Möglichkeiten der Polarographie zusammengestellt. An wirklichen „Kochvorschriften" sind hingegen nur einige wenige Beispiele genannt. Als Literatur, in der wieder mehr die Theorie

[1]) Chemische Analysen mit dem Polarographen (1937); vgl. diese Ztschrft. **109**, 181 (1937).

hervorgehoben wird, sei ferner die Monographie von J. Heyrovský[1]) erwähnt.

Der Verfasser dieser Arbeit ist sich vollkommen bewußt, mit diesen Ausführungen nur einen ganz kleinen Beitrag auf diesem leider noch sehr wenig bearbeiteten Gebiet zu geben. Wenn es jedoch gelingt, den Fachgenossen, die sich mit analytischen Problemen beschäftigen, zu zeigen, daß ihrer auf dem polarographischen Gebiet große Aufgaben harren, so ist der Zweck dieser kurzen Berichte erfüllt, denn die Aufgabe kann keineswegs von Einzelnen gelöst werden.

2. Einige Analysenmethoden.

Die polarographische Analyse des Messings.

H. Hohn hat vor einiger Zeit die polarographische Analyse des Messings beschrieben[2]). Die dort angegebene Methode erweist sich als gut brauchbar, bedarf aber noch einiger Ergänzungen. So ist die Bestimmung des Nickels nur dann genau, wenn der Nickelgehalt etwa 1% oder mehr beträgt. Eine Bestimmung des häufig erheblichen Mangangehaltes ist nicht angegeben. Die Hohnsche Vorschrift soll im folgenden insofern ergänzt werden, als die Nickelbestimmung für kleinere Konzentrationen als 1% beschrieben und außerdem die Ermittlung des Mangans angegeben wird. Im wesentlichen gehen wir dabei von den Vorschriften von H. Hohn aus.

Man löst 0,5 *g* Messingspäne in wenigen Kubikzentimetern konz. Salpetersäure im bedeckten Becherglaschen, bringt die Lösung auf dem Sandbad zur Trockne und nimmt mit 2 *ccm* konz. Salpetersäure und etwa 20 *ccm* Wasser auf. Der Niederschlag, der aus unlöslicher Zinnsäure besteht, wird abfiltriert, gewaschen und gewogen. Das Filtrat wird mit 15 *ccm* konz. Ammoniak und 5 *ccm* einer n-Ammoniumcarbonatlösung versetzt und mit destilliertem Wasser auf ungefähr 100 *ccm* gebracht. Man läßt etwas abkühlen und setzt 10 *ccm* 3%ige Wasserstoffperoxydlösung unter ständigem Rühren zu. Nach Beendigung der stärksten Gasentwicklung erhitzt man auf dem Wasserbad oder über freier Flamme kurz zum Sieden, bis das überschüssige Peroxyd völlig zerstört ist. Die noch warme Lösung wird in einen 250 *ccm*-Meßkolben filtriert und zur Marke aufgefüllt: Lösung 1.

Der Niederschlag enthält Mangan, Eisen und Blei, während sich im Filtrat Kupfer, Nickel und Zink befinden. Den Niederschlag bringt man zusammen mit dem Filter in eine Porzellanschale, behandelt mit 10 *ccm* Salzsäure (1:1) in der Wärme und läßt bis zum vollständigen Inlösunggehen, besonders des Mangans, stehen. Man filtriert in eine Porzellan-

[1]) Siehe bei W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II (1936); vgl. diese Ztschrft. 104, 199 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. 43, 127 (1936).

schale, dampft zweimal mit Salzsäure zur Trockene, um Reste von Salpetersäure zu zerstören, welche bei der Manganbestimmung stören, nimmt mit 1 *ccm* Salzsäure auf und füllt in einem 25—30 *ccm*-Meßkolben auf: Lösung 2.

Bestimmung des Kupfers und Zinks.

5 *ccm* der Lösung 1 werden mit 5 *ccm* Grundlösung C[1]) vermischt und polarographiert. Bei der Aufnahme der Zinkwelle ist die Kompensation der vorangehenden Kupferwelle zweckmäßig. Da in Grundlösung C die Zinkwelle mit der Nickelwelle koinzidiert, bekommt man die Summe Nickel + Zink, und es ist daher der für sich allein bestimmte Wert des Nickels nachträglich abzuziehen. Hier wird genau nach Hohn vorgegangen.

Bestimmung des Nickels.

a) (Nickelgehalt über 0,1%). 5 *ccm* der Lösung 1 werden aus der Meßpipette oder Bürette tropfenweise mit Salzsäure (1:1) versetzt bis zur schwach sauren Reaktion und mit Wasser auf 6 *ccm* ergänzt. Nun gibt man der Reihe nach 1 *ccm* m-Natriumsulfitlösung, 1 *ccm* 2 m-Kaliumcyanidlösung und 2 *ccm* 2 m-Ammoniaklösung zu. Sodann polarographiert man mit geeigneter Empfindlichkeit (etwa 1:10). Auf diese Weise erhält man gut auswertbare Nickelstufen. Bei der Aufnahme der Eichkurven ist es zweckmäßig, diese unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen zu machen. Zu diesem Zweck nimmt man 2 *ccm* 0,1 m-Kupfersulfatlösung, versetzt mit Ammoniak im Überschuß, ergänzt mit Wasser auf 5 *ccm* und geht wie oben beschrieben weiter vor (Ansäuern, Zugeben von Sulfit, Kaliumcyanid usw.). Nun setzt man von einer 0,1 m-Nickelsalzlösung zur Aufnahme der Eichkurven 0,1 *ccm* zu, polarographiert und gibt nochmals 0,1 *ccm* zu usw.

b) (Nickelgehalt unter 0,1%). Bei einem Nickelgehalt unter 0,1% geht man genau wie oben vor, nur füllt man das Filtrat nach der ammoniakalischen Fällung nicht auf 250 *ccm*, sondern auf 50 *ccm* auf. So bekommt man bis zu etwa 0,02% herab noch brauchbare Resultate.

Bestimmung des Eisens und des Bleis.

Man geht genau nach der Vorschrift von H. Hohn[2]) vor. 5 *ccm* der Lösung 2 werden mit 5 *ccm* Grundlösung P versetzt und nach Aufnahme der Null-Linie polarographiert. Die Eisenstufe erscheint gleich zu Beginn zwischen 0 und 0,3 Volt, die Bleistufe direkt anschließend zwischen 0,3 und 0,8 Volt, bezogen auf die Kalomelelektrode als Anode.

Bestimmung des Mangans.

2 *ccm* der Lösung 2 werden mit 8 *ccm* Grundlösung C_1 versetzt und zwischen 1,5 und 2 Volt aufgenommen. Dabei ist es zweckmäßig, an die

[1]) Nach H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen, S. 41. — [2]) a. a. O., S. 43.

Potentiometerwalze des Polarographen nur 2 Volt statt der sonst üblichen 4 Volt anzulegen, da die Kurven dadurch viel schöner werden. Die Grundlösung C_1 enthält wesentlich weniger Tylose[1]) als die Grundlösung C von Hohn. Der Grund ist der, daß die Tylose eine polarographische Stufe kurz vor dem Endanstieg liefert, die mit der Manganstufe fast zusammenfällt. Am besten bereitet man die Lösung C_1 frisch aus

12 *ccm* konz. Ammoniak,
12 *g* Ammoniumchlorid,
3 *ccm* Tyloselösung und
100 *ccm* destilliertem Wasser.

Die Tyloselösung stellt man aus der käuflichen Paste her, wie es bei Hohn beschrieben ist.

Die Bestimmung von Vitamin C (Ascorbinsäure).

Die chemischen Methoden zur quantitativen Bestimmung von Vitamin C beruhen alle auf der reduzierenden Wirkung der l-Ascorbinsäure. Am besten bewährt hat sich die Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol. Immerhin sind gegen diese Methode gewisse Bedenken laut geworden, da die Möglichkeit besteht, daß andere reduzierende Stoffe dabei mitbestimmt werden können. Herr Dozent Dr. W. Neuweiler, Bern, hatte die Freundlichkeit, mich darauf hinzuweisen, daß man hier mittels der polarographischen Methode vielleicht eine Klärung bringen könne.

In der Tat erwies sich die polarographische Bestimmung als leicht und genau durchführbar. Der Gehalt an Ascorbinsäure wird meist in Milligrammprozent angegeben und beträgt beispielsweise nach Neuweiler bei

Citronensaft	60—62 *mg*-%
Frauenmilch	5—10 „
Orangensaft	48—75 „

Zu den ersten Versuchen mit dem Polarographen wurden daher frisch bereitete, entsprechend verdünnte Lösungen von reiner Ascorbinsäure verwendet, die Herr Neuweiler in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte. An der Tropfkathode konnte in den verschiedensten Lösungen keinerlei polarographische Stufe erhalten werden. Die weiteren Versuche wurden daher mit der Tropfanode ausgeführt. Da die Ascorbinsäure in alkalischer Lösung außerordentlich unbeständig ist, wurde zunächst in stark saurer Lösung gearbeitet. In dieser Lösung ergab jedoch die Ascorbinsäure auch keine Stufen. Erst als eine Essigsäure-Acetat-Puffermischung herangezogen wurde, traten gut ausgebildete Stufen auf. Pufferlösungen mit einem p_H-Wert von 3 bis 7 ergaben schöne

[1]) Bezeichnung für Methylcellulose. Tylose wird hergestellt von der Firma Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich.

Stufen. Bei p_H-Werten von 7 bis 6 konnte jedoch eine Zersetzung mit meßbarer Geschwindigkeit beobachtet werden, weshalb dann bei den weiteren Versuchen ein Puffergemisch mit einem p_H-Wert von 5,3 verwendet wurde.

Zur Ascorbinsäurebestimmung wird eine Grundlösung, die aus einer Mischung gleicher Teile einer m-Essigsäure- und einer m-Natriumacetatlösung besteht, verwendet.

Folgende Arbeitsvorschrift liefert gute Resultate:

a) Saure Früchte. 5 *ccm* der obigen Grundlösung werden mit 1 *ccm* frischen Preßsaftes vermischt und ohne langes Stehen sofort polarographiert. Die Empfindlichkeit soll etwa 1/10 betragen. Wenn die Lösung trüb ist oder wenn Flocken von Fruchtfleisch herumschwimmen, so stört das nicht.

b) Nichtsaure Früchte oder Gemüse u. dgl. 10—30 *g* frische Probesubstanz werden mit der gleichen Menge der Puffergrundlösung verrieben und nach 5 Min. Stehen abgepreßt. Der Preßsaft wird ohne weitere Behandlung polarographiert. Der Zusatz des Puffers von Anfang an hat den Zweck, eine Oxydation der Ascorbinsäure in nichtsaurem Medium durch die Luft zu verhindern.

Zur Aufnahme der Eichkurven bereitet man eine frische Lösung von 20 *mg* käuflicher Ascorbinsäure je 50 *ccm*. Man setzt zu je 10 *ccm* Grundlösung 1, 2, 3 *ccm* der Ascorbinsäurelösung zu und polarographiert nach Aufnahme der Null-Linie.

Natürlich beziehen sich die unter a) gefundenen Resultate auf Kubikzentimeter Preßsaft, die unter b) auf Gewicht frischer Substanz. Bei allen Aufnahmen ist die Null-Linie mit aufzunehmen, da sowohl bei der Ascorbinsäure als auch bei der Bestimmung des Quecksilbers, die im nächsten Abschnitt beschrieben ist, der Anstieg der polarographischen Stufe sofort von der Spannung Null ab erfolgt. Zum Ausmessen der Stufenhöhe ist es daher notwendig, einen genau definierten Beginn der Kurve für alle Aufnahmen festzulegen. Die Null-Linie wird aufgenommen, indem man den Elektrolysenstrom an irgendeiner Stelle, z. B. am Empfindlichkeitsumschalter, unterbricht und so bei rotierender Photowalze einen geraden Strich auf dem Photopapier zeichnet. Als Stufenhöhe der polarographischen Welle mißt man den senkrechten Abstand der Null-Linie von dem Diffusionsstrom.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate (siehe Abb. 33 und 34, S. 167) stimmen durchaus mit den von anderen Autoren nach der titrimetrischen Methode erhaltenen überein. Von Vorteil ist vor allem, daß auch in sehr stark gefärbten Medien (Kirschsaft, Heidelbeersaft, Johannisbeersaft u. a.) eine rasche Bestimmung der Ascorbinsäure möglich ist, und zwar ohne weitere Vorbehandlung.

Wir erhielten folgende Werte für den Ascorbinsäuregehalt:

Citronensaft 1 . .	54 *mg*-%
Citronensaft 2 . .	87 „
Citronensaft 3 . .	75 „
Grapefruit	34 „
Gartenerdbeere . .	35 „
Orange 1	40 „
Orange 2	26 „
Orange 3	41 „
Johannisbeeren . .	32 „
Himbeeren	42 „
Heidelbeeren . . .	nicht nachweisbar
Banane	nicht nachweisbar
Birne	nicht nachweisbar, weniger als 2 *mg*-%
Ananas	20 *mg*-%.

An die Polarographenwalze wurden 2 Volt gelegt.

Die Zeit, die für eine einzelne Bestimmung nötig ist, beträgt nur wenige Minuten.

Die polarographische Bestimmung des Quecksilbers.

Eine polarographische Bestimmung des Quecksilbers ist bis jetzt in der Literatur noch nicht angegeben worden. Aus dem bekannten elektrochemischen Verhalten dieses Elementes ist jedoch zu erwarten, daß eine solche wohl möglich ist. Bei Verwendung zweier Quecksilberelektroden ist nämlich vorauszusehen, daß der Anstieg der Stromspannungskurve schon bei beliebig kleinen Spannungen beginnt, daß sich dann aber in normaler Weise eine dem Sättigungsstrom entsprechende Stufe anschliesst. Die Erwartungen erwiesen sich in der Tat als zutreffend. Als geeignete Grundlösung kann empfohlen werden eine Lösung, die erhalten wird aus

½ *l* Wasser,
20 *g* Kaliumjodid,
35 *g* Natriumacetat ($CH_3COONa.3\,H_2O$) und
50 *ccm* Tyloselösung.

Die Grundlösung ist zur Analyse sowohl von Mercuro- als auch von Mercurisalzlösungen geeignet. Beim Einbringen der Quecksilberlösungen treten folgende Reaktionen ein:

$$2\,HgJ + 2\,KJ = K_2(HgJ_4) + Hg,$$
$$HgJ_2 + 2\,KJ = K_2(HgJ_4).$$

Im ersten Falle wird dabei metallisches Quecksilber abgeschieden, wodurch sich die Lösung schwarz färbt, was aber weiter nicht stört. Es ist nur bei der Rechnung zu berücksichtigen, daß bei Mercurosalzen nur

genau die halbe Quecksilbermenge zur Bestimmung kommt. Die Gegenwart stark oxydierender oder reduzierender Stoffe wie auch von Ammoniak stört dabei. Die polarographische Bestimmung des Quecksilbers gelingt

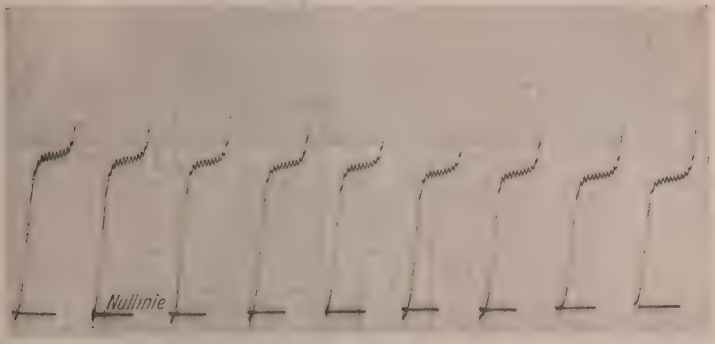


Abb. 33.

Zu 10 *ccm* Grundlösung, welche aus einer Acetat-Puffer-Mischung mit einem p_H-Wert von ungefähr 5,5 bestand, wurde 1 *ccm* 0,01 m-Ascorbinsäure-Lösung zugesetzt und mit der Empfindlichkeit 1:20 an der Tropf-Anode im Spannungsbereich 0—0,1 Volt polarographiert. Vor jeder Aufnahme wurde die Null-Linie (siehe oben) aufgenommen. Die Lösung wurde in Abständen von etwa 2 Min. wiederholt polarographiert. Man erkennt deutlich eine Abnahme der Wellenhöhe, die auf eine Oxydation zurückzuführen ist.

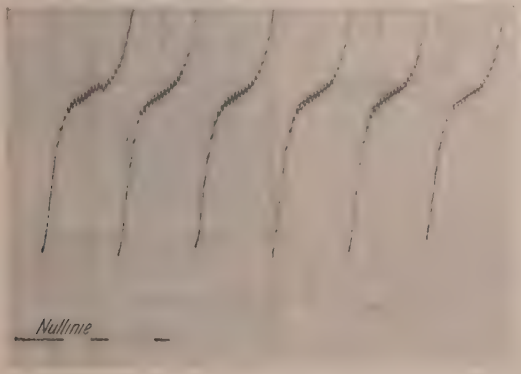


Abb. 34.

10 *ccm* Grundlösung mit einem p_H-Wert von 5,3 wurden mit 2 *ccm* frischem Citronensaft vermischt und mit einer Empfindlichkeit von 1:10 polarographiert. Die Aufnahme wurde fünfmal in Zeitabständen von je 3 Min. wiederholt. Bei dieser Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist innerhalb der Versuchszeit keine Zersetzung der Ascorbinsäure zu bemerken. Man beachte die gute Reproduzierbarkeit.

so noch bis zu sehr geringen Konzentrationen, besonders wenn man zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs etwas Natriumsulfitlösung zusetzt.

Die Vorschrift lautet: 5 *ccm* der schwach sauren Probelösung werden mit 5 *ccm* Grundlösung und 1 *ccm* einer m-Natriumsulfitlösung versetzt

und polarographiert. Zur Aufnahme der Null-Linie wird einmal die Grundlösung mit Natriumsulfit ohne Quecksilber aufgenommen. Als Stufenhöhe gilt die Differenz von Null-Linie und Stufe (Abb. 35).

Die Abb. 35 zeigt Kurven von Lösungen, die auf 5 *ccm* Grundlösung je 0,0, 0,2, 0,4 usw. *mg* Hg enthielten. Empfindlichkeit 1/30.

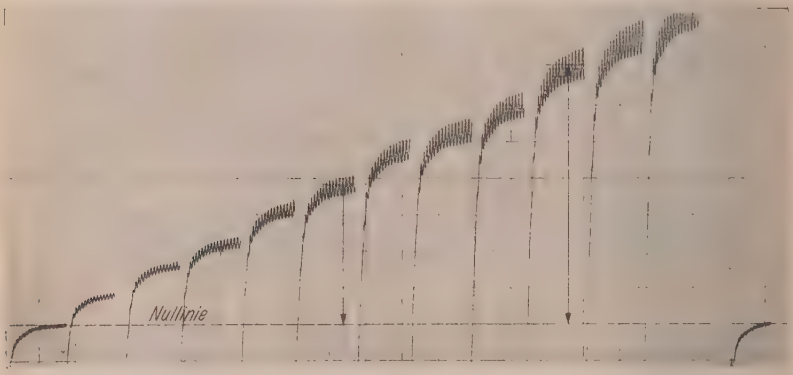


Abb. 35.

Abb. 36 zeigt Kurven von Lösungen von je 0,00, 0,02, 0,04 und 0,06 *mg* Hg auf 5 *ccm* Grundlösung. Empfindlichkeit 1/1.

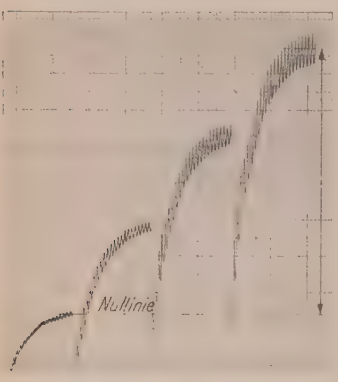


Abb. 36.

Von anderen Schwermetallen stören vor allem Silber und EisenIII, die sich in bekannter Weise mit metallischem Quecksilber umsetzen; die meisten anderen hingegen haben keinen störenden Einfluß.

Die polarographische Reinheitskontrolle von Wässern.

Die Höhe der sogenannten polarographischen Maxima, wie sie in vielen Fällen auftreten, sind stark von dem Gehalt der Lösungen an oberflächenaktiven Stoffen abhängig. Auf Grund dieser Erscheinung konnten Heyrovský und Mitarbeiter eine Methode zur Bestimmung dieser kolloidalen Anteile angeben. So wurden Farbstofflaugen, Zuckersaft und andere technisch wichtige Zwischenprodukte der Analyse zugänglich gemacht. Bei der Verwendbarkeit von Wässern ist der Gehalt an kolloidalen, meist organischen Stoffen, von großer Bedeutung. Diese haben sich aber bislang einer exakten Bestimmung entzogen. Die Unter-

suchung der Unterdrückbarkeit der polarographischen Maxima gibt uns auch hier eine vortreffliche Analysenmöglichkeit in die Hand.

Bei der Aufnahme einer Stromspannungskurve mit langsam steigender Spannung steigt die Stromstärke an der Tropfelektrode an, erreicht einen höchsten Wert und fällt dann meist plötzlich auf einen niedrigen Endwert, der eine Zeitlang konstant bleibt. Der Wert des Maximums kann bis zum 20fachen des normalen Diffusionsstromes betragen. Dieses Maximum ist außerordentlich empfindlich gegen kleinste Mengen von kolloiden Verunreinigungen, durch die die Höhe des Maximums verkleinert wird. Genügend große Zusätze können das Maximum völlig zum Verschwinden bringen. Die Messung des Sauerstoffmaximums unter bestimmten Bedingungen ist nun zur Beurteilung des Reinheitsgrades der Wässer hervorragend geeignet. Eine brauchbare Arbeitsvorschrift geben wir im folgenden:

Als Grundlösung dient eine 0,01 m-Kaliumchloridlösung, hergestellt mit reinstem destillierten Wasser. Zu beachten ist in diesem Fall, daß das destillierte Wasser keineswegs mit organischen Stoffen, wie Kork, Papier, Holz usw. in Berührung kommen, also nur in Flaschen mit Schliffstopfen aufbewahrt werden darf. Zuerst mischt man gleiche Teile (5 *ccm*) Grundlösung und destilliertes Wasser und polarographiert. Man stellt die Empfindlichkeit dabei so ein, daß die Papierbreite möglichst ausgenützt wird, was bei einer Empfindlichkeit von etwa 1/100 der Fall ist. Nun vermischt man 5 *ccm* Grundlösung mit 5 *ccm* Probewasser und mißt die Höhe des Maximums. Bei sehr reinen Wässern bekommt man eine nur geringfügige Verkleinerung des Maximums; bei sehr stark verunreinigten Wässern verschwindet das Maximum vollständig. Am genauesten ist die Analyse, wenn die Höhe des Maximums etwa auf den halben Wert herabgedrückt wird. Bei Wässern mit großem Gehalt an kolloidalen Verunreinigungen geht man daher am besten so vor, daß man die Probe so lange mit destilliertem Wasser verdünnt, bis eine Mischung mit gleichen Teilen Grundlösung gerade oder ungefähr eine Maxima-Unterdrückung auf die Hälfte ergibt. Natürlich nimmt man nicht zum Herumprobieren viele Kurven auf, sondern man erkennt beim Durchdrehen des Potentiometers von Hand am Lichtzeiger, ob man schon richtig verdünnt hat. Ist dies der Fall, so nimmt man die Kurve auf.

Als Einheit des Verunreinigungsgrades sieht man jenen an, den ein Wasser besitzt, wenn es beim direkten Mischen mit gleichen Teilen Grundlösung eine Maximum-Unterdrückung auf gerade die Hälfte erzeugt. Bei Wässern, die verdünnt werden müssen, ist einfach mit dem Verdünnungsgrad zu multiplizieren. Für Wässer, die beim direkten Mischen eine Maxima-Verkleinerung um weniger als die Hälfte ergeben, ist eine Eichkurve aufzunehmen. Als Eichlösung kann man, wenn nicht bestimmte Gründe für die Verwendung anderer Substanzen sprechen, eine 0,002%ige

Gelatinelösung nehmen, die man dann noch entsprechend verdünnt. Die Lösung ist frisch zu bereiten. Wir fanden so folgende Werte:

Wiener Hochquellenleitung	0,05
Heustadelwasser (toter Donauarm) . .	1,5
Wiener Winterhafen	1,7
Aus einem Teich im Prater	2,3
Donauwasser bei Wien	4,0.

Die polarographische Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander, insbesondere in Nitriersäure-Gemischen.

Die polarographische Bestimmung von Nitrat und Nitrit ist schon verschiedentlich[1], [2], [3], [4] beschrieben worden. Hohn[4] hat zur Nitratbestimmung folgende Grundlösung als geeignet angegeben:

Grundlösung G 21,1 *g* Lanthanacetat,
24,4 *g* Bariumchlorid ($BaCl_2.2\,H_2O$),
200 *ccm* Tylose,
1800 *ccm* destilliertes Wasser.

In dieser Grundlösung verhalten sich Nitrit und Nitrat außerordentlich ähnlich. Die von beiden erhaltenen Stufen sind praktisch identisch. Dabei sind die Stufenhöhen so groß, daß man wohl annehmen muß, daß in beiden Fällen eine Reduktion bis zum Ammonium-Ion stattfindet. Die Auswertbarkeit der Stufen ist dabei stark konzentrationsabhängig. Bei hohen und niedrigen Konzentrationen werden unschöne Stufen erhalten, wie auch eine solche bei Hohn[5] zu finden ist. In einem verhältnismäßig kleinen, mittleren Konzentrationsbereich bekommt man jedoch sehr schöne und gut auswertbare Stufen, die eine Analysengenauigkeit in üblicher Weise von etwa $\pm 1\%$ gewährleisten. Soweit es sich um die Analyse von Nitriersäuren oder ähnlichen Mischungen handelt, ist das Einhalten der vorgeschriebenen Konzentrationsbedingungen unschwer zu erreichen, da man in allen Fällen durch geeignetes Verdünnen zur vorgeschriebenen Konzentration gelangen kann. Dabei ist zu beachten, daß stets die Summe von Nitrat und Nitrit erhalten wird. Das Nitrit wird dann nach der im folgenden beschriebenen Methode ermittelt und in Abzug gebracht. Da nun im allgemeinen die Konzentration des Nitrates etwa das Zehnfache der des Nitrits beträgt, leidet durch die Differenzbildung die Genauigkeit der Nitratbestimmung nicht. Zur Nitritbestimmung erwies sich folgende Grundlösung als geeignet:

---

[1]) J. Heyrovský und V. Nejedly, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **3**, 126 (1931). — [2]) M. Tokuoka, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 444 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 206 (1934). — [3]) M. Tokuoka und J. Ružička, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 339 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 133 (1936). — [4]) H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen (1937). — [5]) a. a. O., S. 57.

Grundlösung GN 1000 *ccm* Wasser,
1 Mol Lithiumchlorid,
1 Mol Essigsäure,
0,01 Mol Natriumacetat.

Nitrat ist ohne jeden Einfluß auf die Bestimmung. Auch hier gibt es einen optimalen Konzentrationsbereich, der jedoch erheblich größer ist als der der Nitratbestimmung.

Die optimale Konzentration der Nitratbestimmung ist 0,005 Mole im Liter der schon mit der Grundlösung versetzten analysenfertigen Probelösung. Die Empfindlichkeit beträgt dabei etwa 1:300.

Arbeitsvorschrift: 5 *g* Nitriersäuregemisch werden im 500 *ccm*-Meßkolben mit Natron- oder Kalilauge neutralisiert und aufgefüllt.

a) Nitratbestimmung (Summe Nitrat + Nitrit). 2 *ccm* der Probelösung werden mit 10 *ccm* Grundlösung G versetzt und im Spannungsbereich von 1,4—2,2 Volt mit einer Empfindlichkeit von etwa 1:300 polarographiert.

b) Nitritbestimmung: 5 *ccm* der Probelösung werden mit 5 *ccm* Grundlösung GN versetzt und im Spannungsbereich von 0,6—1,6 Volt mit geeigneter Empfindlichkeit (etwa 1/100) polarographiert.

Zur Aufnahme von Eichkurven eignen sich am besten Lösungen von Kaliumnitrit und Kaliumnitrat p. a. in einer Konzentration von 0,02 m.

Bei der Nitritbestimmung ist zu beachten, daß diese entweder in geschlossenen Gefäßen oder sehr rasch vorgenommen werden muß, da sich sonst Stickoxyde in merklichen Mengen verflüchtigen können.

3. Technische Verbesserungen.

In diesem Kapitel sollen nur die Fortschritte beschrieben werden, die über das in dem Büchlein von Hohn Beschriebene hinausgehen.

a) Das Eichgerät.

Eine gewisse Unbequemlichkeit hat bis jetzt bei der polarographischen Analysenmethode der Umstand mit sich gebracht, daß die Wellenhöhe einer bestimmten Stufe in einer gegebenen Lösung außer von der Konzentration auch noch von der Tropfgeschwindigkeit der Capillare, von dem Abstand Galvanometer-Photopapier usw. abhängig ist. Beim Neuaufstellen eines Apparates oder Erneuerung einer Capillare war es daher bis jetzt notwendig, eine neue Aufnahme von Eichkurven, und zwar von allen interessierenden Stoffen durchzuführen, was mitunter erheblichen Zeitverlust mit sich brachte. Aus diesem Grund hat der Verfasser ein Eichgerät entwickelt. Das Prinzip besteht darin, daß durch einen geeigneten Schaltzusatz die Empfindlichkeit des Galvanometers kontinuierlich verändert werden kann, und zwar derart, daß dabei der Empfindlichkeitsumschalter nicht an Genauigkeit verliert. Eine dieser Schaltmöglichkeiten ist in der Schaltskizze (Abb. 37, S. 172) wiedergegeben.

Die Arbeitsweise mit dem Gerät ist folgende: Der Zusatzapparat wird an die am Polarographen befindlichen „Galvanometerklemmen" angeschlossen und das Galvanometer seinerseits an die dafür gekennzeichneten Klemmen am Zusatzgerät. Vor erstmaliger Aufnahme von Eichkurven wird eine Standardlösung polarographiert, die sich nach einem Rezept genau reproduzierbar herstellen läßt und die eine gut auswertbare polarographische Stufe liefert. Diese Stufe wird nun mit einer solchen Empfindlichkeit aufgenommen, und zwar bei Stellung des Einstellknopfes nahe bei Null, daß die Papierbreite möglichst gut ausgenutzt wird. Angenommen, man findet eine Stufe von etwa 73,5 *mm* bei einer Empfindlichkeit von 1/100. Man bringt diese Stufe durch Verstellen des Einstellknopfes auf den runden Wert von 80,0 *mm*; man notiert die Stellung des Knopfes und läßt ihn in dieser Stellung stehen. Nun werden die Eichkurven aufgenommen. Beim Einsetzen einer neuen Capillare oder beim Neuaufstellen des Apparates hat man nun weiter nichts zu tun, als wieder die Standard-Eichlösung mit der Empfindlichkeit 1/100 zu polarographieren und durch sorgfältiges Einstellen des Drehknopfes dafür zu sorgen, daß die Wellenhöhe in dieser Lösung wieder genau den Wert 80,0 *mm* erreicht. In diesem Fall haben alle einmal aufgenommenen Eichlösungen auch weiter ihre volle Gültigkeit. Man kann das Eichgerät aber auch noch anders verwenden. Um bei Serienanalysen alles Rechnen zu ersparen, kann man die Einstellung des Einstellknopfes so vornehmen, daß beispielsweise bei Verwendung von Millimeter-Registrierpapier jedes Millimeter genau eine Einheit, also etwa 0,1% bedeutet. Für verschiedene Stoffe ist dann natürlich jeweils eine gesonderte Einstellung vorzunehmen. Ein angenehmes Arbeiten auf diese Weise ergibt sich besonders dann, wenn die Herstellung gleichmäßiger Capillaren gelingt, die im folgenden beschrieben wird.

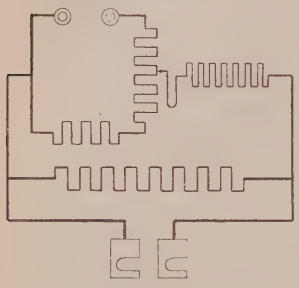


Abb. 37.

b) Gleichmäßige Capillaren.

Eine paarweise Herstellung je zweier gleicher Capillaren (Abb. 38) gelingt auf folgende Weise: Ein Capillarrohr aus Jenaer Glas mit den Abmessungen von 0,2 *mm* innere lichte Weite und 5 bis 6 *mm* äußerem Durchmesser wird ohne Einfallenlassen auf einen äußeren Durchmesser von 1,0 *mm* ausgezogen. Mit einem Diamanten oder einem guten Schneidemesser aus Widiastahl wird möglichst genau in der Mitte geritzt und geteilt. Die beiden

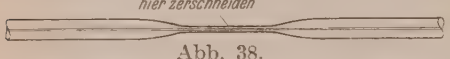


Abb. 38.
Herstellung eines Paares gleicher Capillaren.

Capillaren besitzen nun identische Öffnungen und geben daher gleiche Tropfengröße. Durch geeignetes Verändern der Quecksilberniveauhöhe gelingt es leicht, auch völlig gleiche Tropfgeschwindigkeit zu bekommen, in welchem Falle aber Kurven, die mit den beiden Capillaren aufgenommen werden, ebenfalls völlig gleich sind. Eine andere Möglichkeit, gleiche Capillaren zu bekommen, beruht darauf, daß die Glaswerke Schott u. Gen., Jena, jetzt geeignete Capillaren in den Handel bringen, die durch Veränderung der Länge auf die gewünschte Tropfgeschwindigkeit gebracht werden können und deren Anwendung von A. Winkel und H. Siebert[1]) beschrieben ist.

c) Vorrichtung zur Konstanthaltung des Quecksilber-Niveaus.

Bei Konstanthaltung aller anderen Bedingungen hängt die Wellenhöhe einer polarographischen Stufe noch sehr von der Höhe der Quecksilbersäule über der Capillare ab, und zwar ist in erster Linie die Wellenhöhe etwa dieser Niveauhöhe proportional. Es ist daher bei genauen Analysen stets darauf zu achten, daß diese Niveauhöhe, die ja beim Ausfließen des Quecksilbers langsam sinkt, stets konstant gehalten wird. Dies kann man beispielsweise durch Anbringen einer Marke und sorgfältiges Nachgießen von Quecksilber erreichen. Bequemer ist jedoch eine Vorrichtung zu verwenden, die automatisch diese Niveauhöhe konstant hält (siehe Abb. 39). Auf dem Quecksilber, dessen Höhe in H konstant gehalten werden soll, schwimmt ein Schwimmer A, der oben eine zugeschmolzene Glasröhre B trägt, die das Nachfließen des Quecksilbers aus D so lange verhindert, als die Niveauhöhe des Quecksilbers in C die Höhe H erreicht oder überschreitet. Sobald der Quecksilberspiegel unter H gesunken ist, senkt sich der Schwimmer und gestattet dem Quecksilber aus D den Zutritt, der dann nach Erreichen der Höhe H wieder automatisch gesperrt wird. Bei dieser Vorrichtung betragen die gesamten Schwankungen der Quecksilber-Niveauhöhe in C nur 0,5 bis maximal 1 *mm*. Man hat lediglich dafür zu sorgen, daß im Vorratsgefäß D stets ein Vorrat an Quecksilber vorhanden ist.

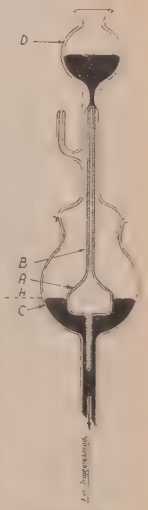


Abb. 39.

d) Verwendung fester Anoden.

Die stets übliche Verwendung von Quecksilber- oder Kalomelelektroden als Anode bei der Polarographie bringt gewisse technische Unbequemlichkeiten mit sich. Wie nun theoretische Überlegungen über

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. 44, 127 (1938).

den Anodenvorgang, auf die hier nicht eingegangen werden soll, ergeben, ist die vielfach anzutreffende Forderung nach einer Quecksilberanode mit großer Oberfläche keineswegs notwendig. In der Tat ergaben die diesbezüglichen Versuche mit einer relativ kleinen Silberanode Kurven, die mit solchen an Quecksilberanoden erhaltenen vollkommen übereinstimmten. Als technisch einfach erwies sich eine Silberanode, wie sie in Abb. 40 skizziert ist.

5 *cm* Feinsilberdraht von 1 *mm* Stärke sind in mehreren Windungen um die Tropfcapillare gelegt und wird gleichzeitig mit der Capillare in die

Abb. 40.
Tropfkathode mit fester Anode. Die Anode besteht aus einem 1 *mm* starken Feinsilberdraht, der um die Tropfcapillare herumgelegt ist.

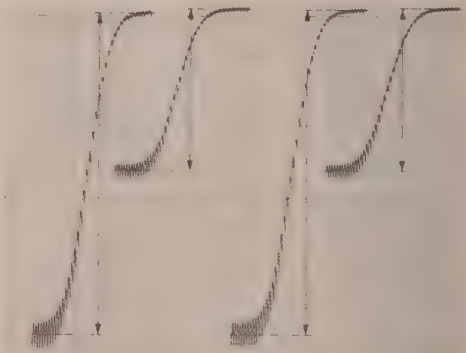


Abb. 41.

Lösung eingetaucht. Abb. 41 ist eine Reproduktion zweier Paare von Kurven, von denen je zwei mit Quecksilber (links) und zwei mit der beschriebenen Silberanode (rechts) aufgenommen worden sind.

Colorimetrische Bestimmung kleinster Nitratmengen in Form von Ammoniak.

Von

H. Sallinger und Y. Hwang.

Aus dem Institut für Bodenkunde und Standortslehre der Universität München.

[Eingegangen am 11. Oktober 1938.]

Bei einer biochemischen Untersuchung über Stickstoffumsetzungen und Aciditätsänderungen in humosen Böden sahen wir uns vor die Aufgabe gestellt, in Bodenfiltraten, die durch gelösten Humus oft stark gefärbt waren, kleinste Nitratmengen zu bestimmen. Versuche, die Bodenfiltrate mit Adsorptionsmitteln (etwa mit in der Lösung frisch gefälltem

Eisenhydroxyd oder mit basischem Aluminiumacetat) zu entfärben, um hierauf in den Versuchslösungen das Nitrat mit Phenoldisulfosäure-Reagens oder mit Brucin direkt colorimetrisch bestimmen zu können, waren ohne Erfolg.

Es gelang uns jedoch, durch colorimetrische Modifizierung der seit mehreren Jahren bei bodenkundlichen Untersuchungen zur Bestimmung kleinster Salpetersäuremengen angewendeten Mikrotitrationsmethode [1], [2], [3] die kleinsten Mengen von Salpetersäure bequem, rasch und genau zu bestimmen: Nach Zugabe von Devarda-Legierung und Magnesiumoxyd zur Versuchslösung wurde das aus der Salpetersäure durch Reduktion entstandene Ammoniak abdestilliert und im Destillat mit Neßlers Reagens colorimetrisch bestimmt.

Die Ausführung der Salpetersäurebestimmung gestaltet sich wie folgt:

20 *ccm* Versuchslösung werden in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht und mit etwa 120 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 1 *g* Devarda-Legierung und etwa $^1/_2$ *g* Magnesiumoxyd werden je nach der vorhandenen Salpetersäuremenge etwa 20–40 *ccm* in ein 100 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen, das mit einigen Kubikzentimetern destilliertem Wasser beschickt ist, abdestilliert. Das Destillat wird je nach Bedarf verdünnt. Zur colorimetrischen Ammoniakbestimmung werden 20 *ccm* der Endlösung mit 0.8 *ccm* Neßlers Reagens versetzt. Als Vergleichslösungen dienen meist Lösungen, die 1 bzw. 2 *mg* NH_3-Stickstoff im Liter enthalten.

Wenn in der Versuchslösung neben Nitrat auch Ammoniak vorhanden ist, so muß dieses in einer besonderen Probe bestimmt und von der nach der Salpetersäurereduktion gefundenen Ammoniakmenge in Abzug gebracht werden.

Da die verwendeten Chemikalien stets Spuren von Stickstoff enthalten, die bei den zu bestimmenden kleinen Stickstoffmengen ins Gewicht fallen, so müssen mit den gleichen Chemikalienmengen, wie sie zu den Analysen verwendet werden, blinde Proben ausgeführt und die Blindwerte von den Analysenwerten abgezogen werden.

Die colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Ammoniakmengen hat gegenüber der Titration den Vorteil, daß weniger Fehlerquellen zu berücksichtigen sind.

20 *ccm* einer Lösung, die im Liter 0.5 *mg* NH_3-Stickstoff enthält, geben mit 0.8 *ccm* Neßlers Reagens noch eine deutliche Gelbfärbung, die sich bequem colorimetrieren läßt; es kann also noch eine absolute NH_3-Stickstoff-Menge von 0.01 *mg* sicher erfaßt werden.

[1] W. Dittrich, Planta **12**, 76 (1930). – [2] H. Engel, Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **20**, 43, 46 (1931). – [3] O. Lemmermann, Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, 1. Beiheft, S. 9, 54 (1932).

Tabelle I.

Zur Analyse verwendete Menge		Menge des Destillates	Gefunden Stickstoff
Devarda-Legierung	NO_3-Stickstoff		
g	*mg*	*ccm*	*mg*
1	0	etwa 40	0,013
1	0	„ 60	0,023
1	0	„ 80	0,024
2	0	„ 40	0,018
2	0	„ 80	0,024
3	0	„ 40	0,021
3	0	„ 80	0,035
4	0	„ 80	0,041
0,5	0,50	„ 40	0,515
1,0	0,50	„ 40	0,521
2,0	0,50	„ 40	0,520

Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß die aus der Devarda-Legierung stammende NH_3-Menge mit der Destillatmenge und der Menge der Legierung zunimmt, und daß 0,5 *g* Legierung und eine Destillatmenge von 40 *ccm* ausreichen, um 0,5 *mg* NO_3-Stickstoff ganz zu erfassen.

Tabelle II.

Zur Analyse wurden verwendet		Menge des Destillates	Gefundener Stickstoff	
NH_3-Stickstoff	NO_3-Stickstoff		direkt	nach Abzug des Blindwertes
mg	*mg*	*ccm*	*mg*	*mg*
0	0,02	etwa 40	0,031	0,018
0	0,05	„ 40	0,062	0,049
0	0,10	„ 40	0,110	0,097
0	0,20	„ 40	0,212	0,199
0	0,50	„ 40	0,528	0,515
0,50	0,02	„ 40	0,525	0,512
0,50	0,05	„ 40	0,570	0,557
0,50	0,10	„ 40	0,612	0,599
0,50	0,20	„ 40	0,721	0,708
0,50	0,20	„ 80	0,725	0,701
0,50	0,50	„ 40	1,021	1,008
0,50	0,50	„ 60	1,028	1,005
0,50	0,50	„ 80	1,027	1,003

Tabelle II bringt die zur Prüfung der Methode ausgeführten Beleganalysen, bei denen 1 *g* Devarda-Legierung und 0.5 *g* Magnesiumoxyd

angewendet wurden. Die Analysen mit Mischungen von 0,5 *mg* NH_3-Stickstoff und 0,5 *mg* NO_3-Stickstoff zeigen, daß auch noch bei 1 *mg* Stickstoff 40 *ccm* Destillat ausreichen.

Zusammenfassung.

Es wird eine colorimetrische Methode angegeben zur Bestimmung kleinster Salpetersäuremengen.

Die Methode besteht darin, daß unter gleichzeitiger Zugabe von Devarda-Legierung und Magnesiumoxyd zur Versuchslösung das aus der Salpetersaure durch Reduktion entstandene Ammoniak abdestilliert und im Destillat mit Neßlers Reagens colorimetrisch bestimmt wird.

Beleganalysen zeigen, daß sich mit der Methode Salpetersäuremengen von 0,50—0,02 *mg* Salpeterstickstoff zuverlässig ermitteln lassen.

Zur titrimetrischen Bestimmung von Blei-Organoverbindungen.

Von

Fr. Hein, A. Klein und **H. J. Mesée.**

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

[Eingegangen am 28. Oktober 1938.]

Bei Untersuchungen an Blei-Organoverbindungen wie Tetraäthylblei und verwandten Substanzen stellte es sich heraus, daß die seinerzeit bekannten quantitativen Bestimmungsmethoden alle mehr oder weniger umständlich und langwierig arbeiteten und daß vor allem zur Durchführung von Serienmessungen brauchbare maßanalytische Verfahren so gut wie vollkommen fehlten. Wir bemühten uns daher, hier Abhilfe zu schaffen, und fanden, daß unter geeigneten Bedingungen, vor allem bei passender Wahl der Lösungsmittelzusätze, jodometrische Titrationen auch bei diesen Substanzen möglich sind.

Die Schwierigkeiten, die hier bestanden, haben folgende Ursachen: Zunächst vollzieht sich häufig die Umsetzung

$$R_4Pb + J_2 \longrightarrow R_3PbJ + RJ$$

unverhältnismäßig langsam und wird daher durch die schneller verlaufende Reaktion

$$R_3PbJ + J_2 \longrightarrow R_2PbJ_2 + RJ$$

überlagert. Das wäre an sich nun nicht so schlimm, wenn die Verbindung R_2PbJ_2 selbst genügend stabil wäre bzw. bei Weiterreaktion in definierter Weise Jod verbrauchen würde. Das ist aber keineswegs immer der Fall. Die Dialkylbleidijodide neigen nämlich vielfach so stark

dazu, in Bleijodid überzugehen, daß sie spontan Kohlenwasserstoff abspalten:

$$R_2PbJ_2 \longrightarrow R_2 + PbJ_2{}^{1}).$$

Diese Selbstzersetzung wird nun nach unseren Beobachtungen durch Oxydationsmittel, zu denen auch das Jod gehört, katalytisch beschleunigt, und zwar in einem derartigen Ausmaß, daß die normalerweise zu erwartende Folgereaktion

$$R_2PbJ_2 + J_2 \longrightarrow PbJ_2 + 2\,RJ$$

nur in untergeordnetem Maße (zu maximal etwa 10%) erfolgt.

Unter solchen Umständen ist dann eine quantitativ verwertbare Jodtitration natürlich nicht mehr durchzuführen. Die hiernach hoffnungslos erscheinende Lage wird nun aber dadurch in ein anderes Licht gerückt, daß es möglich ist, die verschiedenen Phasen des obigen Jodierungsschemas durch gewisse Lösungsmittelzusätze verschieden zu beeinflussen. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, konnten wir Bedingungen und Zusätze ausfindig machen, die die eine bzw. mehrere der obigen Reaktionen in solch einem Ausmaß in den Vordergrund rückten, daß glatte stöchiometrische Verhältnisse in bezug auf den Jodverbrauch erzielt wurden und somit eine quantitative titrimetrische Bestimmung ermöglicht wurde.

I. Bestimmung von Bleitetraäthyl.

a) In Alkohol[2]). Es wurde zunächst festgestellt, daß alkoholische Lösungen von Bleitetraäthyl auch in Berührung mit Luft mehrere Monate lang unzersetzt haltbar sind.

Die Prüfung erfolgte 1. maßanalytisch jodometrisch, 2. gravimetrisch durch Überführung in Bleibromid und dessen Umwandlung in Bleisulfat.

Zur Titration wurde eine alkoholische, größenordnungsmäßig 0,1n-Jodlösung benutzt, wobei bis zur bleibenden Gelbfärbung titriert wurde[3]). Maßgeblich war dabei, daß die Färbung mindestens 15 Min. bestehen blieb. Dabei wurde ausschließlich bei Zimmertemperatur gearbeitet. Unter diesen Bedingungen blieb die Reaktion bei der ersten Jodierungsstufe stehen. Das gebildete Triäthylbleijodid machte sich erst nach einigem Stehen durch Trübwerden der Flüssigkeit bemerkbar.

5,00 *ccm* alkoholische Bleitetraäthyllösung (enthaltend 0,0368 *g* Substanz) verbrauchten 3,42 *ccm* alkoholische 0,0673 n-Jodlösung. Nach 4 Monaten ergab sich folgendes Bild: 5,00 *ccm* der gleichen Bleitetraäthyllösung verbrauchten 3,40 *ccm* alkoholische 0,0678 n-Jodlösung. Berechnet

---

[1]) Es bleibe hier dahingestellt, ob die abspaltbaren Radikale einfach zu R_2 zusammentreten oder infolge gleichzeitiger Dismutation ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen liefern. Beobachtungen von E. Nebe, noch unveröffentlicht. – [2]) Unter Alkohol ist hier und im nachfolgenden immer absoluter Äthylalkohol zu verstehen. – [3]) Der Titer dieser Jod-Lösung wurde jeweils mit 0,1 n-Natriumthiosulfat-Lösung kontrolliert.

waren 3.36 *ccm* 0,0678 n-Jodlösung. Bei der gravimetrischen Kontrolle ergaben je 15,00 *ccm* Bleitetraäthyllösung, die 0,1105 *g* Substanz enthielten, 0.1248, 0,1254 *g* $PbBr_2$ bzw. 0,1030, 0,1034 *g* $PbSO_4$. Berechnet waren 0,1254 *g* $PbBr_2$ bzw. 0,1037 *g* $PbSO_4$.

Die Titration unter den obigen Bedingungen liefert also genaue, mit der gravimetrischen Kontrolle innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte, doch hat sie den Nachteil, daß sie mehrere Stunden in Anspruch nimmt.

Versuche, den Umsatz durch Erwärmen auf 50—60° oder durch Arbeiten mit Jodüberschuß und Rücktitration mit Natriumthiosulfat zu beschleunigen, scheiterten infolge merklichen Eintretens der Sekundärreaktionen.

Wir bemühten uns daraufhin, mit Hilfe katalytisch wirkender Zusätze weiterzukommen. Zu diesem Zweck wurden je 10 *ccm* der alkoholischen Bleitetraäthyllösung mit je 5 *ccm* verschiedener Lösungsmittel vermischt und darauf vorsichtig mit der alkoholischen Jodlösung titriert. Zur Verwendung kamen Acetessigester, Aceton, Amylalkohol, Benzol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und Methylalkohol. Von diesen Zusätzen hatten nur Chloroform, Eisessig und vor allem aber Methylalkohol einen fördernden Einfluß. Bei Zugabe von 50% des Anfangsvolumens wurde die Titrationsdauer bis auf etwa 1 Stde. heruntergedrückt, ohne daß die Genauigkeit dadurch beeinträchtigt wurde. Die folgende Gegenüberstellung bestätigt diese Angaben:

10,00 *ccm* Bleitetraäthyllösung, die 0,0526 *g* Substanz enthielten, verbrauchten ohne Methanolzusatz 4,94 *ccm* 0,0658 n-Jodlösung, mit 10 *ccm* Methanol 4,96 *ccm*. Berechnet waren 4.94 *ccm* 0,0658 n-Jodlösung.

Auf kürzere Zeiten ließ sich die Titration der alkoholischen Bleitetraäthyllösungen auch bei anderen Methylalkoholzusätzen nicht reduzieren. Ein rascherer Ablauf der Reaktion wurde nur auf Kosten der Genauigkeit erzielt, wenn man in Gegenwart von Methylalkohol mit überschüssiger alkoholischer Jodlösung versetzte und mit Thiosulfat ohne Stärkezusatz auf Entfärbung zurücktitrierte. Die Zeitdauer betrug 15—20 Min. bei eindeutiger Erkennung des Endpunktes.

So erforderten 10,00 *ccm* Bleitetraäthyllösung, die 0,0562 *g* Substanz enthielten und die mit 10 *ccm* Methylalkohol und mit 10,00 *ccm* überschüssiger alkoholischer 0,0658 n-Jodlösung versetzt waren, zur Rücktitration 3.18 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Berechnet waren 3,33 *ccm*.

b) In Methylalkohol. Bei der Darstellung der methylalkoholischen Bleitetraäthyllösung wurde beobachtet, daß die Löslichkeit beschränkt ist und bei Zimmertemperatur nur 1 *ccm* Bleitetraäthyllösung von etwa 18 *ccm* Methanol aufgenommen wird.

Die Titration war mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung durchführbar. Es fiel sofort ein fast weißer und krystalliner Niederschlag von Triäthylbleijodid aus. Die Dauer bis zur bleibenden Gelbfärbung betrug 10 bis 15 Min.

10,00 *ccm* methylalkoholischer Bleitetraäthyllösung (enthaltend 0,1109 *g* Substanz) verbrauchten 6,25 *ccm* 0,1099 n-Jodlösung. Berechnet waren 6,29 *ccm*[1]).

Vollständig untauglich waren die Titrationsversuche mit überschüssiger wäßriger sowie mit methylalkoholischer Jodlösung, ganz gleich, ob diese letztere im Überschuß oder in äquivalenter Menge angewendet wurde.

c) In Benzin bzw. sogenanntem Äthylbenzin[2]). Nach Vorversuchen erwies sich folgendes Verfahren als brauchbar. Man gibt zur Benzinlösung des Bleitetraäthyls in Gegenwart von Methylalkohol überschüssiges Jod, gleichfalls in Benzin gelöst, und titriert dann den Jodüberschuß mit wäßriger Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator bis zur vollkommenen Entfärbung zurück. Die Zeitdauer beträgt etwa 15 Min.

Die Einstellung der Jodlösung in Benzin erfolgt rasch und genau nach Zusatz eines gleichen Volumens Methylalkohol mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung und Stärke. Auch hier erleichtert der Methylalkohol das Erkennen des Äquivalenzpunktes. 5,00 *ccm* einer Lösung von Bleitetraäthyl in Benzin (enthaltend 0,0426 *g* Substanz) verbrauchten nach Zusatz von 20 *ccm* Methanol und 20,00 *ccm* benzinischer 0,0289 n-Jodlösung zur Rücktitration 3,15 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Berechnet waren 3,15 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung[1]).

Man kann in Gegenwart von Methylalkohol auch direkt titrieren, nur dauert die Bestimmung dann länger, nämlich etwa $^1/_2$ Stde.

5,00 *ccm* einer Lösung von Bleitetraäthyl in Benzin (enthaltend 0,0426 *g* Substanz), vermischt mit 5 *ccm* Methanol, verbrauchten 9,10 *ccm* benzinische 0,0289 n-Jodlösung. Berechnet waren 9,12 *ccm* 0,0289 n-benzinische Jodlösung. Der Äquivalenzpunkt war schwieriger als sonst zu erkennen, da sich zwei Schichten bildeten. Die entsprechende Erscheinung verhinderte die unmittelbare Titration mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung.

Für die Ermittelung des Bleitetraäthylgehaltes von „Äthylbenzin" wurde ein Handelsprodukt verwendet, das knapp 0,4 Gewichtsprozent „Ethylfluid" enthielt und durch einen Farbstoff rötlich angefärbt war.

[1]) Für die Umsetzung nach $R_4Pb + J_2 \longrightarrow R_3Pb\,J + RJ$. — [2]) Äthylbenzin oder auch Äthyl-Gasolin ist die technische Bezeichnung für das mit Tetraäthylblei usw. versetzte Treibstoffbenzin, das infolge dieser Behandlung klopffest wird.

Es zeigte sich, daß die an Lösungen in Reinbenzin gewonnenen Erfahrungen nicht ohne weiteres übertragbar waren[1]). Die Umsetzung mit überschüssiger benzinischer Jodlösung bei Gegenwart von Methanol verlief zwar sehr prompt, doch ergab die Rücktitration mit wäßriger Thiosulfatlösung keine brauchbaren Resultate. Ebenso waren überraschenderweise auch die Bemühungen vergeblich, die Bestimmung mit in Benzin gelösten äquivalenten Jodmengen vorzunehmen. Mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung in Anwesenheit von Methylalkohol bzw. äquivalenter oder überschüssiger äthylalkoholischer Jodlösung war auch nichts zu erreichen.

Gute Erfolge wurden aber bei der rasch verlaufenden Überschußtitration mit methylalkoholischer bzw. alkoholischer Jodlösung unter vorherigem Zusatz von Methanol erzielt. Hierbei konnte die Rücktitration ohne weiteres mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung durchgeführt werden, wenn nur gegen Ende der übliche Stärkezusatz gemacht wurde. Die Dauer betrug etwa 20 Min.

1. 10,00 *ccm* Äthylbenzin wurden nach Zugabe von 10,00 *ccm* methylalkoholischer 0,0270 n-Jodlösung mit 1,92 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

2. 10,00 *ccm* Äthylbenzin gleicher Konzentration wurden mit 10 *ccm* Methanol und 10,00 *ccm* alkoholischer 0,0658 n-Jodlösung versetzt und dann mit 5,76 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Gefunden wurden 0,0126 bzw. 0,0133 *g* Bleitetraäthyl.

Zur Kontrolle des Äthylbenzins wurden mehrere Gewichtsanalysen durchgeführt, indem das darin enthaltene Bleitetraäthyl durch Behandeln mit Brom in Bleibromid übergeführt und dieses schließlich in Bleisulfat verwandelt wurde.

Je 75,00 *ccm* Äthylbenzin lieferten so 0,1116, 0,1109 *g* $PbBr_2$ bzw. 0,0922, 0,0916 *g* $PbSO_4$.

Gefunden wurden 0,0983, 0,0977 *g* Bleitetraäthyl, auf 10,00 *ccm* also im Mittel 0,0131 *g*.

II. Bestimmung von Bleitriäthyl.

Wiederholte Versuche ergaben, daß das Triäthylblei zwar nur beschränkt in Methylalkohol löslich ist, daß diese Lösungen aber besser haltbar sind als die in Äthylalkohol, die sich bald trüben und schon nach 2—3 Stunden feste Abscheidungen an den Gefäßwandungen erkennen lassen.

Es zeigte sich, daß diese methylalkoholischen Lösungen, die allerdings auch möglichst frisch verwendet werden mußten, mit alkoholischer Jodlösung nicht titrierbar waren, weder bei direkter Titration noch bei

[1]) Möglicherweise waren diese Schwierigkeiten durch die Zusatzstoffe des „Ethylfluids", das nur 50% Bleitetraäthyl enthält, bedingt.

Anwendung von Jodüberschuß. Ebenso erfolglos waren die Versuche mit überschüssiger methylalkoholischer Jodlösung.

Dagegen gelang es, mit dieser Jod-Methanollösung durch unmittelbare Titration bis zum Äquivalenzpunkt einen gangbaren Weg zu finden. Der Endpunkt ist wegen der gelblichen Eigenfarbe der Triäthylbleilösung allerdings nicht bequem zu erkennen; indessen verursacht der ausfallende Niederschlag keine Störung. Die Dauer beträgt etwa 30 Min.

10 *ccm* methylalkoholische Bleitriäthyllösung (enthaltend 0,1426 *g* Substanz) verbrauchten bis zur bleibenden Gelbfärbung 5,70 *ccm* methylalkoholischer 0,0840 n-Jodlösung. Für die Umsetzung

$$2(C_2H_5)_3Pb + J_2 \longrightarrow 2\,(C_2H_5)_3PbJ$$

wurden berechnet 5,77 *ccm* 0,0840 n-Jodlösung.

III. Bestimmung von Bleitetraphenyl.

Die Versuche mit Bleitetraphenyl wurden wegen der Löslichkeitsverhältnisse in Benzol durchgeführt. Die Umsetzung mit Jod trat aber unter den üblichen Verhältnissen nur äußerst langsam ein und verlief auch bei langem Zuwarten nicht ganz vollständig. Dabei zeigte sich, daß die quantitative Erfassung von Zwischenstufen der Jodierung außerordentlich schwer sein mußte, da schon unter so milden Bedingungen wie Zimmertemperatur usw. beträchtliche Bleijodidbildung bemerkbar war. Wir gingen daher darauf aus, den Totalumsatz gemäß der Gleichung:

$$Pb(C_6H_5)_4 + 3\,J_2 \longrightarrow PbJ_2 + 4\,C_6H_5J$$

der Bestimmung zugrunde zu legen, und stellten darauf unsere weiteren Versuche ab.

Als sehr nützlich erwies sich dabei die Beobachtung, daß Belichtung die Bleijodidabscheidung erheblich beschleunigte und daß ebenso Erhitzung von wesentlichem Einfluß war. Dementsprechend wurde bei den entscheidenden Versuchen derart verfahren, daß die abgemessene Bleitetraphenyllösung mit überschüssigem Jod, gleichfalls in Benzol gelöst, versetzt und dann unter Erwärmen bis nahe zum Sieden 10—15 Min. lang mit einer Hochwattlampe (300 Watt) bestrahlt wurde, die sich in 15—20 *cm* Abstand vom Reaktionskölbchen befand. Dabei trat bereits nach kurzer Zeit eine bräunliche Trübung auf, die schnell zunahm, bis unter Ausscheidung von Bleijodid die Lösung wieder die rein rosaviolette Farbe von Jod in Benzol annahm. Das überschüssige Jod wurde schließlich mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung ohne Stärkezusatz zurücktitriert.

Am besten war es, nicht auf totale Entfärbung, sondern auf schwachen Rosaton der Benzolschicht zu titrieren, der trotz des ausgeschiedenen Bleijodids gut zu erkennen war.

15,00 *ccm* benzolische $m/_{240}$-Bleitetraphenyllösung[1]) wurden mit

[1]) Das Bleitetraphenyl war mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und dann über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet worden.

30,78 *ccm* benzolischer $m/_{80}$-Jodlösung versetzt und mit 19,80 *ccm* 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Der berechnete Verbrauch war 15,00 *ccm* $m/_{80}$-Jodlösung; gefunden wurden 14,94 *ccm*.

Zur Kontrolle dieser schnellen und sauberen Titration wurde das ausgefallene Bleijodid in einer besonderen Probe gravimetrisch bestimmt.

Hierzu wurden in einem passenden und gewogenen Becherglas 30,00 *ccm* der benzolischen $m/_{240}$-Bleitetraphenyllösung mit 50 *ccm* benzolischer $m/_{80}$-Jodlösung versetzt und wie oben erhitzt und belichtet. Dann wurde das Lösungsmitttel zusammen mit dem gebildeten Jodbenzol unter Erwärmen abgedunstet und darauf das Gefäß samt Rückstand im evakuierten Exsiccator über Natronkalk und konz. Schwefelsäure gewichtskonstant gemacht.

Gefunden wurden 0,0575 *g* PbJ_2, berechnet waren 0,0576 *g*.

Führt man die Bestimmung derart durch, daß belichtet, gleichzeitig aber die Zimmertemperatur beibehalten wird, so geht die Jodierung etwas zögernd vonstatten. Außerdem wird dann weniger Jod verbraucht, wie die folgende Tabelle erkennen läßt:

$m/_{240}$-Bleitetraphenyllösung *ccm*	Verbrauchte $m/_{80}$-Jodlösung *ccm*	Sollverbrauch *ccm*	
		I	II
12,00	8,39[1])	12,00	8,00
15,00	10,18	15,00	10,00
19,90	13,13	19,90	13,27

Dieser gleichmäßige Minderverbrauch gegenüber den Sollwerten (I) war sehr auffallend. Er beträgt fast genau ein Drittel der nach der obigen Reaktionsgleichung errechneten Jodmenge. Wir schlossen daraus auf andere stöchiometrische Umsetzungsverhältnisse und fanden hierfür eine volle Bestätigung in folgender Formulierung:

$$Pb(C_6H_5)_4 + 2\,J_2 \longrightarrow PbJ_2 + 2\,C_6H_5J + C_6H_5 \cdot C_6H_5$$

Die für diese Reaktion erforderlichen Mengen Jodlösung sind unter II aufgeführt und befinden sich in befriedigender Übereinstimmung mit unseren gemessenen Werten.

Daß bei diesem Reaktionsverlauf neben Jodbenzol auch Diphenyl entsteht, konnte außerdem am Auftreten des charakteristischen Geruches dieser Substanz erkannt werden.

[1]) Die erste Messung war unter Zusatz von wenig Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt worden.

Vereinfachte Methode der Zinnbestimmung in Erzen.

Von

Dr. Ing. **Bruno Hirsch**, Potosi.

[Eingegangen am 12. September 1938.]

Seit 8 Jahren wird in dem Laboratorium der Cia. Minera Unificada del Cerro de Potosi (400 Analysen täglich) und in vielen anderen Laboratorien dieses wichtigsten Bergwerksbezirks Boliviens die im folgenden beschriebene, von mir ausgearbeitete vereinfachte Methode der Zinnbestimmung in Erzen ausgeführt, die technisch einwandfreie, auf 0,1% genaue Resultate liefert.

Die Einwage beträgt bei reichen Erzen (30% und darüber) 0,25 *g*, bei mittleren (10—30%) 0,5 *g* und bei armen (bis zu 10%) am besten 1,0 *g*. Der Aufschluß des feingemahlenen Erzes erfolgt in bekannter Weise mit etwa der 10fachen Menge Natriumperoxyd im Eisentiegel. Die Schmelze wird in 60—80 *ccm* etwa 20%iger Salzsäure gelöst; dann werden Tiegel und Becher ausgewaschen, indem alles in einen 300 *ccm*-Stehkolben übergespült wird. In diesen Kolben gibt man vorher zwei schwedische Hufeisennägel mittlerer Größe und 0,8—1,0 *g* möglichst kohlenstoffreies Ferrum hydrogenio reductum 90% (wie solches in ausgezeichneter Qualität von der Firma Dr. Paul Lohmann, Chem. Fabrik, Hameln, geliefert wird).

Die Reduktion des Zinns erfolgt mit einem geeigneten Ferrum reductum-Produkt fast augenblicklich. Die Lösung im Kolben wird nun zum Sieden erhitzt und gekocht, bis sich das Ferrum reductum aufgelöst hat, was bei dem erwähnten feinkörnigen Produkt nicht länger als 5 Min. dauert. Dann wird unter Hinzufügen von Marmorstückchen mit kaltem Wasser auf etwa 20—30° C abgekühlt und mit Jodlösung (5,35 *g* Jod in 1 *l*, so daß 1 *ccm* 5 *mg* Sn entspricht) titriert. Als Indikator wird Stärkelösung benutzt.

Die Vereinfachung dieser in ihren Grundzügen längst bekannten Methode besteht darin, daß die durch das Eisen ausgefällten edleren Metalle nicht abfiltriert zu werden brauchen und die Wiederausfällung und Auflösung des Zinns in der filtrierten Lösung umgangen wird.

Der große Vorteil der vereinfachten Methode liegt in der ungeheuren Zeitersparnis, da eine Zinnbestimmung so nicht länger als 20 Min. zu dauern braucht und 10 Bestimmungen in 70—80 Min., unter Einrechnung der Einwagen, fertigzustellen sind.

Die in der abgekühlten Lösung schwebenden, durch das Ferrum reductum ausgefällten Metalle Kupfer, Antimon, Arsen, Wismut usw. sind technisch ohne Einfluß auf das Resultat.

Das verwendete Ferrum reductum darf nicht kohlenwasserstoffhaltig sein, da sonst eine Verflüchtigung von Zinn als Zinnwasserstoff eintritt und man zu niedrige Werte erhält.

Die hinzugefügten Eisennägel verhindern eine Reoxydation des zweiwertigen Zinns, die sonst nach Auflösung des Ferrum reductum erfolgen würde.

Das p-Äthoxychrysoidin, ein besonders geeigneter „multiformer" Indikator der Acidi- und Alkalimetrie, der Oxydimetrie (Cerimetrie, Permanganatometrie, Bromatometrie) und der Argentometrie.

Von

E. Schulek und P. Rózsa.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Königlich Ungarischen Hygienischen Instituts, Budapest.

[Eingegangen am 17. September 1938.]

Das p-Äthoxychrysoidin stellt einen orangegelben, in Alkohol und in anderen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe leicht löslichen Farbstoff dar, der sich in Wasser kaum, in verdünnten Säuren dagegen leichter, und zwar mit roter Farbe löst. Das salzsaure Salz der Farbstoffbase: $C_2H_5O \cdot C_5H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2 \cdot HCl$ ist schwarzrot und in Wasser oder Alkohol mit tiefroter Farbe löslich.

Das Färbungsvermögen des Farbstoffes ist groß. In 50 *ccm* leicht saurem Wasser (p_H-Wert 3,7) waren 4—6 γ, in ebensoviel leicht alkalischem Wasser (p_H-Wert 10,3) 4—8 γ p-Äthoxychrysoidin gut wahrnehmbar. Unter den gleichen Versuchsbedingungen konnten als Grenzzahlen für die Azofarbstoffe Methylrot und Methylorange 2—4 γ bzw. 12—20 γ in saurem und 4—6 γ bzw. 12—20 γ in alkalischem Wasser festgestellt werden. Von diesen Grenzzahlen bedeuten:

2 γ	eine	Grenzkonzentration	von	1:25 Millionen
4 γ	„	„	„	1:12,5 „
6 γ	„	„	„	1: 8,33 „
8 γ	„	„	„	1: 6,25 „
12 γ	„	„	„	1: 4,17 „
20 γ	„	„	„	1: 2,5 „

Die entsprechend verdünnte Lösung von p-Äthoxychrysoidin ist gegen die saure und basische Reaktion sehr empfindlich. Das Umschlagsintervall des Farbstoffes liegt nach unseren Versuchen zwischen den p_H-Werten 3,5 und 5,5 von Zwiebelrot nach Gelb; als Säure-Base-Indikator steht also der Farbstoff zwischen Methylrot und Methylorange, immerhin

näher zum Methylrot. Wir bestimmten auch seine typische Farbkurve im sichtbaren Gebiet mittels des Pulfrich-Photometers und vergleichshalber zugleich die von Methylrot und Methylorange, und zwar unter denselben Verhältnissen, also in einer Pufferlösung vom p_H-Wert 4,5 in äquimolekularer Konzentration an Farbstoff und mit einer Schichtdicke von 3 *cm*. Die Kurven sind in Abb. 42 abgebildet. In unseren weiteren photometrischen Versuchen konnten wir beobachten, daß die Extinktion mit zunehmendem p_H-Wert fällt.

Interessant ist das Verhalten des Farbstoffes gegen Oxydationsmittel. In entsprechend stark schwefelsaurem Medium verhält sich der Farbstoff als reversibler Redoxindikator. Besonders beim Arbeiten mit ganz verdünnten (0,01 n-)Lösungen dürfte der Farbstoff als Redoxindikator gute Dienste leisten. Bei den Jodid- und Rhodanidbestimmungen in verdünnten neutralen Lösungen kann der Farbstoff endlich als Adsorptionsindikator Verwendung finden.

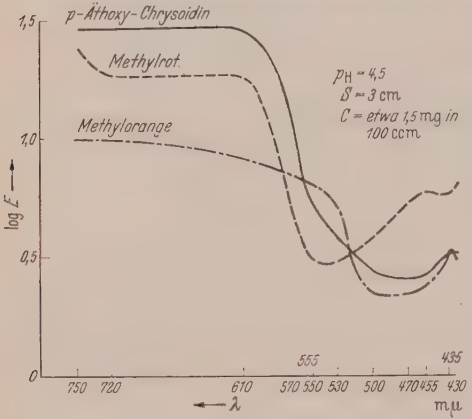


Abb. 42.

Für so mannigfaltig verwendbare Indikatoren wie das p-Äthoxychrysoidin schlagen wir die Bezeichnung „multiforme Indikatoren" vor.

Die besonderen Vorteile sowie andere Einzelheiten der Verwendung des neuen Indikators sollen an Hand praktischer Beispiele erörtert werden.

Das p-Äthoxychrysoidin als Säure-Base-Indikator.

Die Brauchbarkeit des p-Äthoxychrysoidins als Säure-Base-Indikator wurde teils an 0,1 n-, teils an 0,02 n-Lösungen festgestellt. Das Volumen der zu titrierenden alkalischen bzw. sauren Lösung betrug in jedem Fall 50 *ccm*; als Indikator wurde 1 Tropfen einer mit Alkohol von 96 Vol.-% bereiteten, 0,2%igen Lösung des salzsauren p-Äthoxychrysoidins verwendet. Man kann aber ebensogut eine wäßrige Lösung des salzsauren Salzes von derselben Konzentration gebrauchen. Der Umschlagspunkt war in jedem Fall scharf und leicht zu beobachten.

Besonders interessierte uns die Empfindlichkeit des neuen Indikators gegenüber Kohlensäure und Borsäure. Wie aus der Tabelle I (S. 187/188) hervorgeht, ist die Empfindlichkeit des p-Äthoxychrysoidins gegenüber den genannten Säuren viel geringer als die des Methylrots, aber größer

Tabelle I.

Alkali- und Acidimetrie.

...rma-ität	Art	*ccm*	Titriert wurde in Gegenwart von	Verbrauchte Anzahl *ccm*		Angewendeter Indikator	Farbänderung	Bemerkungen
...r titrierten Lösung				0,1 n-Salzsäure	0,02 n-Schwefelsäure			
		1		1,2 1,3		Methylorange	unscharf, etwas verzögert	
		10		10,10 10,11				
		20		20,20 20,21				
		1		1,00 1,00		Methylrot	scharf	Die Farbänderung ist in Gegenwart von 0,5 *g* H_3BO_3 unscharf und verzögert
		10		9,99 9,99				
		20		19,98 19,99				
0,1	NaOH	1		1,00 1,02		p-Äthoxychrysoidin	scharf	
		10		10,01 10,01				
		20		20,02 20,01				
		1		1,00 1,03				
		10	0,5 *g* H_3BO_3	10,01 10,01				
		20		20,02 20,02				
		1			1,01 1,03	Methylrot	scharf, wenn vor dem Endpunkt ausgekocht	Die Farbänderung ist in Gegenwart von 0,2 *g* H_3BO_3 unscharf und verzögert
		5			4,99 5,00			
		10			9,99 10,00			
		1			1,03 1,03	p-Äthoxychrysoidin	scharf, wenn vor dem Endpunkt ausgekocht	
0,02	NaOH	5			5,01 5,02			
		10			10,02 10,03			
		1			1,03 1,03			
		5	0,2 *g* H_3BO_3		5,01 5,02			
		10			10,02 10,02			

Normalität der titrierten Lösung	Art	ccm	Titriert wurde in Gegenwart von	Verbrauchte Anzahl ccm: 0,1 n-Salzsäure	Verbrauchte Anzahl ccm: 0,02 n-Schwefelsäure	Angewendeter Indikator	Farbänderung	Bemerkungen
0,1	$KHCO_3$	5		5,00 5,00		Methylorange	hinreichend scharf	Vor dem Endpunkt nicht ausgekocht
				4,71 4,72		Methylrot	unscharf	
				4,93 4,95		p-Äthoxychrysoidin	unscharf	
0,02	NaOH	1	0,03 g H_3BO_3		1,00	Methylrot	etwas verzögert	Die Lösung wurde am Anfang ausgekocht, dann abgekühlt und zu Ende titriert
		5			4,94			
		10			9,92			
		1			1,00	p-Äthoxychrysoidin	scharf	
		5			5,00			
		10			10,05			
		1			0,99	Methylrot	scharf	Vor dem Endpunkt ausgekocht
		5			4,99			
		10			10,00			
		1			1,00	p-Äthoxychrysoidin	scharf	Vor dem Endpunkt ausgekocht
		5			4,98			
		10			10,00			
0,02	$Na_2B_4O_7$	1	mit CO_2 gesättigt		0,97	Methylrot	unscharf, verzögert	
		5			4,74			
		10			9,75			
		1			0,97	p-Äthoxychrysoidin	unscharf	
		5			4,94			
		10			9,91			
		5	0,062 g H_3BO_3; mit CO_2 gesättigt		4,99 4,99 4,99	p-Äthoxychrysoidin	scharf	

als die von Methylorange. Demzufolge können Carbonate und Bicarbonate ohne Auskochen nur in Gegenwart von Methylorange mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Borate dagegen bestimmt man am zweckmäßigsten unter Verwendung von p-Äthoxychrysoidin. Der neue Indikator leistet also bei der Makro- und Mikrotitration von Borsäure[1])

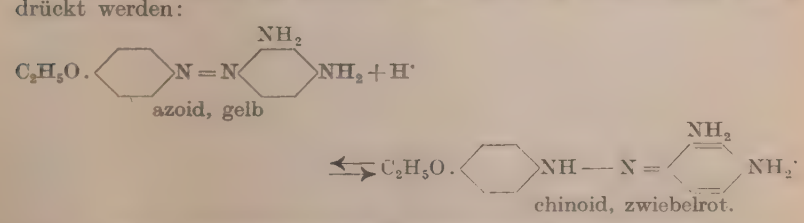
[1]) E. Schulek und C. Vastagh, diese Ztschrft. 84, 167 (1931); 87, 165 (1932).

und bei der alkalimetrischen Bestimmung der Alkalichloride, -nitrate usw.[1]) besonders gute Dienste. In Zusammenhang mit diesen Arbeiten tauchte auch der Gedanke auf, ob es nicht möglich wäre, die Kohlensäure aus Alkalitetraboraten durch einfaches Auskochen zu entfernen. Die Versuche mit zunächst an Kohlensäure gesättigten, dann ausgekochten 0,02 n-Natriumtetraboratlösungen lehrten uns, daß das Auskochen der Kohlensäure nicht vollständig gelingt. Eine vollständige Entfernung der Kohlensäure durch Auskochen ist nur aus Octaboraten möglich, bei denen auf 1 Atom Alkali wenigstens 4 Moleküle Borsäure entfallen (vgl. Tab. I, S. 187/188).

Bei der Alkalimetrie und Acidimetrie mittels 0,1 n-Lösungen ist normalerweise ein Auskochen der Titrierflüssigkeit vor dem Endpunkt zwecks Vermeidung der durch die Kohlensäure bedingten Fehler nicht unbedingt nötig. Arbeitet man dagegen mit 0,02- oder 0,01 n-Lösungen, so sind die erwähnten Fehler so erheblich, daß von dem Auskochen vor dem Endpunkt nicht abgesehen werden kann. Titriert man eine Lauge mit 0,02 n-Säure, die mit ausgekochtem Wasser bereitet wurde, und zwar in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin als Indikator, so kann man auch so vorgehen, daß man die alkalische Lösung mit 0,03—0,05 *g* Borsäure versetzt, zuerst auskocht, dann abkühlt und zu Ende titriert, vorausgesetzt, daß nicht mehr als 10 *ccm* 0,02 n-Säure zum Neutralisieren verbraucht werden.

Nach neueren Versuchen läßt sich das p-Äthoxychrysoidin als Indikator (an Stelle von Bromkresolgrün mit dem Umschlagsintervall bei den p_H-Werten 4—5,6) auch bei der alkalimetrischen Bestimmung von Alkaloiden gut verwenden.

Zur Deutung der Farbänderung des p-Äthoxychrysoidins als Säure-Base-Indikator kann in Analogie zu den Azofarbstoff-Indikatoren vorläufig die Existenz des Gleichgewichtes zwischen der Azoid- und Chinoidform des Farbstoffes angenommen und durch folgende Formel ausgedrückt werden:

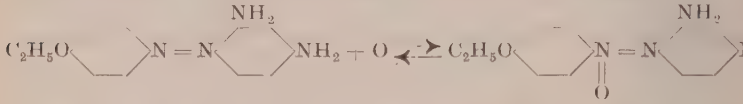


Das p-Äthoxychrysoidin als reversibler Redoxindikator.

Versetzt man 50 *ccm* mit etwa 5 *ccm* 50%iger Schwefelsäure angesäuertes und mit einem Tropfen einer 0,2%igen wäßrigen p-Äthoxy-

[1]) E. Schulek und L. Szlatinay, diese Ztschrft. **112**, 336 (1938).

chrysoidinlösung rot gefärbtes destilliertes Wasser mit 1 Tropfen 0,10 n-Cerisulfatlösung oder 0,10 n-Kaliumpermanganatlösung, so verschwindet die rote Farbe und die Lösung nimmt eine kaum wahrnehmbare gelbliche Farbe an, oder sie wird ganz farblos. Gibt man nun eine Spur Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) zu der farblosen Flüssigkeit, so entsteht die rote Farbe wieder, die dann durch Zugabe von weiteren Tropfen eines der erwähnten Oxydationsmittel wieder verschwindet. Dies kann mehrfach wiederholt werden. Anstatt Natriumhyposulfit kann Natriumhydrosulfit ($NaHSO_3$), eine Ferrosalz-, Arsenit- oder auch eine Antimonitlösung als Reduktionsmittel verwendet werden, nur muß in solchen Fällen die Lösung zur Herstellung der roten Farbe etwas erwärmt werden. Dieses Verhalten des Farbstoffes läßt sich nur durch einen reversiblen Oxydationsvorgang erklären. Es handelt sich hier höchstwahrscheinlich um die Bildung der entsprechenden Azoxyverbindung im Sinne der Gleichung[1]):



Weitaus interessanter ist das Verhalten des Farbstoffes gegenüber freiem Brom. Lösen wir 0,5 *g* Bromkalium in 50 *ccm* 10%iger Schwefelsäure und geben 2 – 3 Tropfen einer 0,05%igen wäßrigen oder alkoholischen p-Äthoxychrysoidinlösung zu, so vertieft sich die rote Farbe der Lösung auf Zugabe eines Tropfens einer 0,01 n-Kaliumbromatlösung, um bei Zugabe des zweiten Tropfens der Bromatlösung zu verschwinden. Die Verstärkung der Farbe durch Bromierung hatte eine 16%ige Zunahme der Extinktion (im Pulfrichphotometer gemessen) zur Folge. Das Verschwinden der vertieften Farbe geht auf Bromatzusatz auch reversibel von statten. Bei dem beschriebenen Versuch kann eine Bromierung und eine darauffolgende reversible Oxydation in dem schon früher erwähnten Sinn angenommen werden. Allerdings bedürfen diese Erscheinungen noch einer eingehenderen Untersuchung. Es ist zu bemerken, daß die Bromierung nur in stark saurer Lösung im gewünschten Sinn verläuft und daß die durch die Bromierung entstandene Farbe gegenüber Säuren und Basen unempfindlich ist.

Auf Grund der besprochenen Versuche haben wir das p-Äthoxychrysoidin als Redoxindikator bei der Ferrotitration mittels Cerisulfats und Kaliumpermanganats, dann bei den Arsen- und Antimonbestimmungen mittels Kaliumbromats erprobt.

Cerimetrie. Das Volumen der zu titrierenden Lösung war auf 50 *ccm* bemessen. Wir haben 1, 5 und 10 *ccm* betragende Anteile einer genau 0,1 n- bzw. 0,01 n-Eisen II-ammoniumsulfatlösung mit 10 *ccm*

[1]) A. Angeli: Über die Konstitution der Azoxyverbindungen. Deutsch von A. Roth (1913).

50%iger Schwefelsäure, dann mit 5 *ccm* 20%iger Phosphorsäure versetzt und mit Wasser auf etwa 50 *ccm* ergänzt. Als Indikator wurde 1 Tropfen einer 0,2%igen (beim Arbeiten mit 0,1 n-Lösung) bzw. einer 0,05%igen (beim Arbeiten mit 0,01 n-Lösung) wäßrigen p-Äthoxychrysoidinlösung verwendet. Unter ständigem Umrühren ließen wir nun so lange eine 0,1 n- bzw. 0,01 n-Cerisulfatlösung[1]) dem Reaktionsgemisch zufließen, bis die rote Farbe der Lösung blaßrosa geworden war. Nach Zugabe eines zweiten Tropfens Indikatorlösung läßt man nun so lange die Cerilösung zutropfen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Ist richtig gearbeitet worden, so muß die austitrierte Lösung von einem Tropfen Indikator rot bzw. rosa erscheinen, welche Farbe dann nach Zusatz eines Tropfens Cerilösung wieder verschwindet. Die Ergebnisse (siehe Tab. II, S. 192) waren auch beim Arbeiten mit 0,01 n-Lösung recht befriedigend, und zwar auch in dem Fall, in dem das Volumen der titrierten Lösung 100 *ccm* betrug.

Permanganatometrie. Die Versuche wurden wie in der Cerimetrie mit 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung als Maßflüssigkeit wiederholt. Der neue Indikator erwies sich als recht brauchbar. Dies beweisen die Zahlen der Tab. II (S. 192).

Bromatometrie. Bei unseren Arsen- und Antimonbestimmungen mittels 0,1 n- bzw. 0,01 n-Bromatlösung wurde 1 Tropfen einer 0,2% bzw. 0,05%igen wäßrigen oder alkoholischen p-Äthoxychrysoidinlösung verwendet. Die ArsenIII- bzw. AntimonIII-salzlösung wurde mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf etwa 50 *ccm* ergänzt.

[1]) Zur Herstellung bzw. Titereinstellung der Cerilösung geben wir folgende Vorschrift an:

In einem Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* Inhalt werden etwa 17 *g* technisches Cerioxyd mit 150 *ccm* 50%iger Schwefelsäure (3 Raumteile Wasser und 2 Raumteile konz. Schwefelsäure) übergossen und so lange auf der offenen Flamme gekocht oder auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Cerioxyd sich gelöst hat. Der noch heißen Lösung gießt man nun 300 *ccm* destilliertes Wasser zu, filtriert durch ein Faltenfilter in einen Maßkolben von 500 *ccm*, kühlt ab und ergänzt auf 500 *ccm*. Die so erhaltene, etwa 0,1 n-Lösung wird nun jodometrisch wie folgt eingestellt:

10 *ccm* Cerisalzlösung werden in einem mit Glasstöpsel verschließbaren Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* Inhalt (bei 0,01 n-Lösung 200 *ccm* Inhalt) mit 20 *ccm* (bei 0,01 n-Lösung 10 *ccm*) 50%iger Schwefelsäure, dann mit 150 *ccm* (bei 0,01 n-Lösung 100 *ccm*) Wasser versetzt. Nun streut man 5 *g* (bei 0,01 n-Lösung 3 *g*) Kaliumbicarbonat (große Krystalle!) in das Reaktionsgemisch und verschließt den Kolben ganz locker mit dem mit Wasser befeuchteten Glasstöpsel. Nach dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung gibt man 1 *g* Kaliumjodid in die Lösung und verschließt den Kolben sorgfältig. Nach 3 Min. wird das freigemachte Jod mit 0,1 (bzw. 0,01) n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Die 0,01 n-Cerisalzlösung wird aus der 0,1 n-Lösung durch entsprechendes Verdünnen, und zwar am einfachsten mit 10%iger Schwefelsäure, bereitet.

Tabelle II.
Cerimetrie. Permanganatometrie.

Normalität der titrierten Lösung von Mohrschem Salz	ccm	Verbrauchte $KMnO_4$-Lösung ccm		Verbrauchte Cerisulfatlösung ccm		Bemerkungen
		0,1 n-Lösung	0,01 n-Lösung	0,1 n-Lösung	0,01 n-Lösung	
0,1	1	1,01 1,00		1,00 1,01		Indikator: 1 Tropfen wäßrige 0,2%ige p-Äthoxychrysoidinlösung
„	10	10,02 10,01		10,00 10,01		
„	20	20,03 20,01		20,00 20,02		
0,01	1		1,02 1,02		1,01 1,02	Indikator: wäßrige 0,05%ige p-Äthoxychrysoidinlösung.
„	5		5,03 5,04		5,00 5,03	
„	10		10,03 10,03		10,02 10,01	

Zur antimonhaltigen Lösung wurden ferner 0,5—1 *g* Weinsäure zugegeben, um die etwaige Ausscheidung des fünfwertigen Antimons zu vermeiden. Nun wurde etwa 1 *g* Bromkalium in der Flüssigkeit gelöst und zu dem Reaktionsgemisch so lange eine 0,1 n- bzw. 0,01 n-Bromatlösung hinzugegeben, bis die von den ersten Tropfen der Bromatlösung vertiefte rote Farbe der Reaktionsflüssigkeit verschwand bzw. die Lösung farblos wurde. Es ist ratsam, die letzten Tropfen der Bromatlösung langsam zuzugeben, da das Verschwinden der Farbe eine Zeitreaktion ist. Bei der Bestimmung des Arsengehaltes von organischen Verbindungen und Gemengen[1]) sowohl bei Makro- als auch bei Mikroarbeiten kann das Titrieren im Zerstörungskolben selbst ausgeführt werden. Der neue Indikator kann bei Feinanalysen mit dem von uns schon früher empfohlenen α-Naphthoflavon[2]) gemeinsam angewendet werden. Nach dem Austitrieren in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin gibt man 5—6 Tropfen einer 0,5%igen alkoholischen α-Naphthoflavonlösung in die Flüssigkeit. Hat man richtig gearbeitet, so nimmt das Reaktionsgemisch durch einen Tropfen 0,1 n- bzw. 0,01 n-Bromatlösung eine braune Farbe an. Die Brauchbarkeit des Indikators beweisen die in der Tab. III (S. 193) angeführten Analysendaten.

Wir haben den neuen Indikator auch in Gegenwart von Salzsäure erprobt. Die Versuche haben gezeigt, daß der Indikator auch in 5%iger

[1]) E. Schulek und P. v. Villecz, diese Ztschrft. **76**, 81 (1929). — [2]) E. Schulek, diese Ztschrft. **102**, 111 (1935).

salzsaurer Lösung genügend empfindlich ist. Ein höherer Gehalt an Salzsäure — besonders über 10% — beeinflußt aber die Empfindlichkeit so nachteilig, daß der Indikator schon unbrauchbar ist. An dieser Stelle soll nicht unerwähnt bleiben, daß das Titrieren der überdestillierten arsenhaltigen, etwa 20%igen Salzsäure in unserem Trennungsverfahren[1]) bei der Bestimmung von Arsen und Antimon nebeneinander nach entsprechendem Verdünnen in Gegenwart des neuen Indikators unmittelbar, also ohne vorherige Entfernung der Salzsäure, vorgenommen werden kann.

Tabelle III.

Bromatometrie.

Normalität der titrierten Lösung	Art	*ccm*	Verbrauchte $KBrO_3$-Lösung in *ccm* 0,1 n-Lösung	0,01 n-Lösung	Bemerkungen
0,1	As^{III}-Lösung	1	0,99 1,00		Indikator: alkoholische 0,2%ige p-Äthoxychrysoidinlösung bzw. 0,5%ige alkoholische α-Naphthoflavonlösung
„	„	10	9,99 10,00		
„	„	20	20,01 20,00		
0,05	Sb^{III}-Lösung	1	0,54 0,53		
„	„	10	4,99 5,00		
„	„	20	10,01 10,00		
0,01	As^{III}-Lösung	1		1,04 1,05	Indikator: alkoholische 0,05%ige p-Äthoxychrysoidinlösung bzw. alkoholische 0,5%ige α-Naphthoflavonlösung
„	„	5		5,00 5,00	
„	„	10		10,01 10,00	
0,005	Sb^{III}-Lösung	1		0,53 0,54	
„	„	5		2,50 2,51	
„	„	10		5,00 5,01	

[1]) E. Schulek und R. Wolstadt, diese Ztschrft. **108**, 400 (1937).

Das p-Äthoxychrysoidin als Adsorptionsindikator.

Das p-Äthoxychrysoidin kann endlich als Adsorptionsindikator Verwendung finden. Allerdings ist seine Anwendung auf diesem Gebiet beschränkt. Nur neutrale Jodid- und Rhodanidlösungen können in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin mittels Silbernitrats bestimmt werden. Rhodanide lassen sich nur bei Makroarbeiten mittels 0,1 n-, Jodide dagegen sowohl bei makro- als auch bei mikrochemischen Arbeiten, also mittels 0,1 n- bzw. 0,01 n-Silbernitratlösung titrieren. Als Indikator kam eine alkoholische 0,02% p-Äthoxychrysoidinlösung zurAnwendung.

Tabelle IV.

Argentometrie.

Normalität der titrierten Lösung	Art	*ccm*	Verbrauchte $AgNO_3$-Lösung in *ccm*		Bemerkungen
			0,1 n-Lösung	0,01 n-Lösung	
0,01	KJ-Lösung	1		1,02 1,02 1,02	alkoholische 0,02%ige p-Äthoxychrysoidinlösung 0,1 *ccm*
„	„	5		5,02 5,02 5,02	alkoholische 0,02%ige p-Äthoxychrysoidinlösung 0,25 *ccm*
„	„	10		10,05 10,05 10,05	alkoholische 0,02%ige p-Äthoxychrysoidinlösung 0,25 *ccm*
0,1	„	1	1,01 1,02 1,02		alkoholische 0,02%ige p-Äthoxychrysoidinlösung 0,5 *ccm*
„	„	5	5,02 5,02 5,02		
„	„	10	9,99 10,02 10,02		
„	KCNS-Lösung	1	1,02 1,02 1,02		
„	„	5	5,0 5,0 5,0		alkoholische 0,02%ige p-Äthoxychrysoidinlösung 0,5 *ccm*
„	„	10	10,01 10,01 10,02		

Bei unseren Versuchen haben wir zuerst 1, 5 und 10 *ccm* einer genau 0,1 n-Kaliumrhodanid- bzw. Kaliumjodidlösung mit destilliertem Wasser auf etwa 50 *ccm* ergänzt und mit 0,5 *ccm* 0,02%iger Indikatorlösung versetzt[1]). Die zuerst gelbe Flüssigkeit nahm auf Zugabe der 0,1 n-Silbernitratlösung eine rosenrote Farbe an. Diese Farbe verstärkte sich, um bei dem Endpunkt durch einen Tropfen der Titrierlösung in Hellcitronengelb umzuschlagen, wobei auch eine Ausflockung des Silbersalzes stattfand. Besonders scharf läßt sich auf diese Weise eine 0,01 n-Jodidlösung titrieren. Das Volumen der zu bestimmenden Lösung betrug in diesem Fall 20 *ccm*. Die Menge des Indikators war bei einem Verbrauch bis 1 *ccm* 0,01 n-Silbernitratlösung 0,1 *ccm*, bei einem Verbrauch von 5—10 *ccm* 0,01 n-Silbernitratlösung 0,2—0,3 *ccm* alkoholischer 0,02%iger p-Äthoxychrysoidinlösung[1]). Die Resultate sind in der Tab. IV (S. 194) zusammengestellt.

Die beschriebenen Adsorptionserscheinungen finden in der Theorie von K. Fajans ihre Erklärung.

Wir hoffen, daß die systematische Untersuchung der p-Äthoxyazofarbstoffe zum Auffinden mancher interessanter „multiformer" Indikatoren führen wird.

Die Wijssche Methode zur Bestimmung der Jodzahl[2]).

Ein Vorschlag zur Modifizierung.

Von

Alfred Vossgård und Ernst Björsvik.

[Eingegangen am 23. September 1938.]

Die Verfasser der vorliegenden Arbeit sind auf Grund ihrer langjährigen Arbeit mit Jodzahlbestimmungen, die hauptsächlich in marinen Fettstoffen durchgeführt worden sind, zu der Schlußfolgerung gekommen, daß die Wijssche Methode zur Bestimmung der Jodzahl die für den praktischen Gebrauch am besten geeignete ist. Tatsächlich hat sie ja auch immer weitere Anwendung gefunden und ist heute allein oder zusammen mit anderen Bestimmungen das wichtigste Mittel zur Identifizierung von Fettstoffen.

[1]) Neuere Versuche lehrten uns, daß große Volumina (250—300 *ccm* beim Makro- bzw. 100 *ccm* beim Mikroarbeiten), eine leicht alkalische Reaktion und entsprechend große Mengen vom Indikator (0,5 *ccm* bzw. 2—3 Tropfen der alkoholischen 0,2%igen Indikatorlösung) beim Titrieren von Jodidlösungen besonders vorteilhaft sind. — [2]) J. J. A. Wijs, diese Ztschrft. **37**, 277 (1898). Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 750 (1898). Ztschrft. f. angew. Chem. 1898, S. 291; vgl. auch F. H. van Leent, diese Ztschrft. **43**, 661 (1904). Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5**, 137 (1898). Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**, 5 (1898). Analyst **54**, 12 (1929); vgl. diese Ztschrft. **80**, 303 (1930).

Eine Reihe von Beobachtungen, die wir im Laufe der Jahre machten, veranlaßte uns, eine genauere Untersuchung über die Reaktionsbedingungen der Wijsschen Methode vorzunehmen. Wir hofften — wie sich zeigen sollte, berechtigterweise — dabei zu einer Modifizierung zu gelangen, die das Halogenüberschuß-Intervall günstiger gestalten und die Einwirkungsdauer bedeutend verkürzen würde.

Als Grundlage für unsere Untersuchungen benutzten wir norwegischen Dorschlebertran (Gadus morrhua). Die Jodzahl, die nach der Wijsschen Methode mit einer Genauigkeit von ± 0,1 Einheiten bestimmt wurde, war 170,3. Eine größere Menge einer bei 0° C entstearinierten Partie wurde nach normaler Lagerung bis zu vollständiger Homogenität gemischt und so aufbewahrt, daß irgendwelche Veränderungen in der Zeit, in der die Untersuchungen vor sich gingen, ausgeschlossen waren.

I. Allgemeine Bemerkungen.

Der Besprechung unserer eigenen Untersuchungen wollen wir zuvor einige allgemeine Betrachtungen über die Jodzahl und die Faktoren, die auf ihre Genauigkeit und Reproduzierbarkeit bestimmend einwirken, vorausschicken.

a) Der Einfluß der Anzahl der Parallelbestimmungen auf die Genauigkeit der Jodzahl.

Auf Grund unserer langjährigen Erfahrung sind wir der Meinung, daß man bei gewöhnlichen praktischen Analysen eine Genauigkeit bis auf ± 0,3 Einheiten verlangen kann. Im folgenden ist also, soweit nichts anderes gesagt wird, diese Abweichung gemeint.

Zu einer genauen Bestimmung der Jodzahl benötigt man gewöhnlich eine größere Anzahl von Parallelbestimmungen. Einzelne Analytiker haben bis zu sechs Parallelbestimmungen vorgenommen in der Hoffnung, dadurch zufällige Fehler, hauptsächlich Titrierfehler, auszugleichen. Um nun festzustellen, mit wie vielen solcher Parallelbestimmungen man mindestens rechnen muß, wenn man die von uns geforderte Genauigkeit der Jodzahl erzielen will, nahmen wir auf Grund des umfangreichen Materials, über das wir verfügen, eine einfache mathematische Auswertung vor. Den Mittelfehler benutzten wir sodann als Ausdruck der Genauigkeit. Unserer Erfahrung nach kann ein erfahrener Analytiker mit einer zwischen den Parallelbestimmungen auftretenden maximalen Abweichung von einer Einheit arbeiten, selbst wenn er mit sechs Parallelbestimmungen operiert. Danach läßt sich der Mittelfehler errechnen und somit auch die zahlenmäßige Abweichung a von dem Mittelwert der Jodzahl bei n Parallelbestimmungen (siehe Abb. 43, S. 197). Wie man sieht, verliert die Anzahl der Parallelbestimmungen bald ihre Bedeutung.

Zur Festlegung der Genauigkeit der Jodzahl in dem von uns geforderten Sinne genügen bei gewöhnlichen praktischen Analysen zwei Parallelbestimmungen.

b) Die Bedeutung des Halogenüberschusses.

Eine brauchbare Methode zur Bestimmung der Jodzahl muß gewissen Anforderungen hinsichtlich des Einflusses des Halogenüberschusses auf die Jodzahl entsprechen. Bei zu starker Einwirkung des steigenden Halogenüberschusses verliert die Methode ihre Reproduzierbarkeit, und es entstehen bei Fettstoffen, deren Jodzahl nicht bekannt ist, praktische Schwierigkeiten hinsichtlich der einzuwägenden Menge.

Die Einwirkung des Halogenüberschusses soll daher nicht größer sein, als daß — ebenso wie die Forderung auf Genauigkeit erfüllt wird — das erhaltene Überschußintervall es noch ermöglicht, die Fettmenge

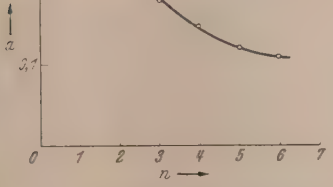


Abb. 43.

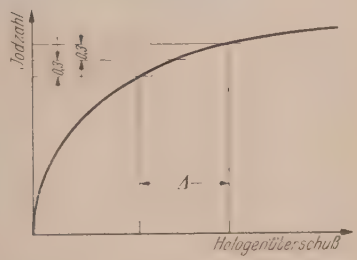


Abb. 44.

innerhalb angemessener Grenzen zu variieren. Dies ist in Abb. 44 dargestellt, wobei Δ das Überschußintervall darstellt, das bei einem gegebenen Verlauf der Überschußkurve bedingt wird von der Abweichung der Jodzahl, mit der man rechnen muß, und die wir mit ± 0.3 Einheiten eingesetzt haben.

Den Halogenüberschuß pflegt man auf zweierlei Weise auszudrücken: entweder als Prozentsatz der zugesetzten Halogenmenge $\frac{B - A}{B} \cdot 100$ oder als Prozentsatz der verbrauchten Halogenmenge $\frac{B - A}{A} \cdot 100$, wobei B der zugesetzten und A der verbrauchten Jodmenge entspricht. Wir wählen die letztere Formulierung, weil sie korrekt zum Ausdruck bringt, daß der Halogenüberschuß unendlich wird, wenn A sich Null nähert, d. h. bei keinem Jodverbrauch.

c) Reproduzierbarkeit.

Soll eine Methode zur Bestimmung der Jodzahl reproduzierbare Werte ergeben, so muß die Überschußkurve in einem Jodzahl-Halogen-

überschußdiagramm bei konstanter Einwirkungsdauer und die Zeitkurve in einem Jodzahl-Einwirkungsdauerdiagramm bei konstantem Halogenüberschuß einen geradlinigen und möglichst horizontalen Verlauf erreichen, und die Jodzahl muß an einem Punkt fixiert werden, gleich nachdem die Kurve geradlinig wird, u. a. um die Einwirkung der Halogensubstitution auszuschalten.

d) Die Reaktionstemperatur.

Bekanntlich beeinflußt die Reaktionstemperatur die Jodaufnahme. Aus praktischen Gründen haben wir unsere Untersuchungen auf gewöhnliche Laboratoriumstemperatur (etwa 20^0 C, $\pm$ 1^0 C) beschränkt.

e) Die Jodzahl.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, handelt es sich bei der im folgenden genannten Jodzahl um die Wijssche Jodzahl, bestimmt bei einem Halogenüberschuß von 100%, einer Einwirkungsdauer von 90 Min. und einer Temperatur von etwa 20^0 C.

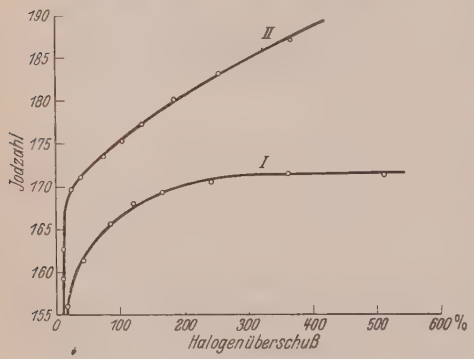


Abb. 45.

II. Eigene Untersuchungen.

Bekanntlich benutzt die Wijssche Methode als Reaktionslösung eine Mischung von Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff im Verhältnis von 72% Eisessig (25 *ccm*) zu 28% Tetrachlorkohlenstoff (10 *ccm*).

Nun liegt aber kein Grund zu der Annahme vor, daß eine 100%ige Säure und ein gesättigter Kohlenwasserstoff in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit nicht verschieden sein sollten. Wir fanden auch nirgends eine Begründung dafür, weshalb gerade das Verhältnis 72:28 angewendet wird. Deshalb gingen wir dazu über, mit derselben Halogenkonzentration wie bei Wijs Jodzahlbestimmungen entweder nur mit Eisessig oder nur mit Tetrachlorkohlenstoff als Reaktionslösung vorzunehmen (siehe Abb. 45). Kurve I zeigt die Resultate bei der Verwendung von Eisessig und Kurve II bei Benutzung von Tetrachlorkohlenstoff. Wie zu erwarten ist, geben die Kurven ganz verschiedene Eigenschaften wieder.

Die Eisessigkurve zeigt eine langsame Steigung. Bei großem Halogenüberschuß (350%) nimmt sie einen geradlinigen und horizontalen Verlauf.

Die Tetrachlorkohlenstoffkurve steigt dagegen sehr rasch an und verläuft mit starker, wenn auch abnehmender Steigung.

Keine dieser Reaktionslösungen ist für sich allein zufriedenstellend. Wenn jedoch trotzdem die Wijssche Methode in der Praxis ganz brauchbar ist, so beruht dies anscheinend darauf, daß sie bis zu einem gewissen Grad sehr zweckentsprechend die dargelegten Eigenschaften der beiden Lösungen in sich vereinigt (siehe die Kurven).

Es war darum zu untersuchen, ob das Wijssche Gemisch wirklich die Kombination darstellt, die am besten die reaktionsbefördernden Eigenschaften der beiden Lösungen ausnutzt. Graphisch ausgedrückt müßte zuerst rasche Steigung und dann möglichst geradliniger und horizontaler Verlauf der Reaktionskurven beobachtet werden. Wir führten daher eine Serie von Jodzahlbestimmungen bei einer Einwirkungsdauer von 90 Min., einer Reaktionstemperatur von 20° C und wechselndem Halogenüberschuß in folgenden Reaktionsmischungen aus:

a) 90% Eisessig und 10% Tetrachlorkohlenstoff
b) 72 „ „ „ 28 „ „ (Wijs)
c) 50 „ „ „ 50 „ „
d) 47 „ „ „ 53 „ „
e) 45 „ „ „ 55 „ „
f) 40 „ „ „ 60 „ „
g) 30 „ „ „ 70 „ „
h) 15 „ „ „ 85 „ „
i) 5 „ „ „ 95 „ „

Die Resultate sind in Abb. 46a—i (S. 200) aufgezeichnet.

Man sieht, daß die Reaktionsmischungen bei a, g, h und i unbrauchbar sind, weil die Jodzahl bei a, g und h zu spät erreicht wird, und da bei i die Steigung so stark ist, daß man nur ein Überschußintervall von etwa 20% erhält. In der Kurve b (Wijs) wird eine verhältnismäßig starke Steigung erreicht, die Jodzahl erhält man bei einem angemessenen Halogenüberschuß (100%), gleichzeitig wird hier die Kurve geradlinig bei schwacher Steigung: das Überschußintervall beträgt 90% (160% minus 70%). Die Reaktionsmischungen bei c, d und f zeigen alle einen besseren Reaktionsverlauf.

Die Kurve e — Reaktionsmischung 45% Eisessig und 55% Tetrachlorkohlenstoff — erreicht die Jodzahl am zeitigsten, nämlich bei einem Überschuß von 60%. Von da an nimmt sie den horizontalsten Verlauf und hat damit das größte Überschußintervall mit 140% (180% minus 40%).

Der besseren Übersicht halber sind die Ergebnisse, d. h. die reaktionsbefördernde Wirkung der angewendeten Mischungen in Abb. 47 (S. 200) graphisch wiedergegeben. Das Mischungsverhältnis ist Abszisse und der

entsprechende Halogenüberschuß, bei dem die nach der Wijsschen Methode definierte Jodzahl — 170.3 — erreicht wird, Ordinate.

Es wird der eigentümliche Verlauf der Kurve in der Nähe der beiden Außenpunkte, d. h. bei der Verwendung von nur Eisessig bzw. nur Tetrachlorkohlenstoff, auffallen. Für den Zweck der vorliegenden Arbeit hat jedoch diese Erscheinung keine Bedeutung. Wir können uns hier auf die Feststellung beschränken, daß die reaktionsfähigste Mischung innerhalb des brauchbaren Gebietes auf Grund der gestellten Anforderungen aus 45% Eisessig und 55% Tetrachlorkohlenstoff besteht.

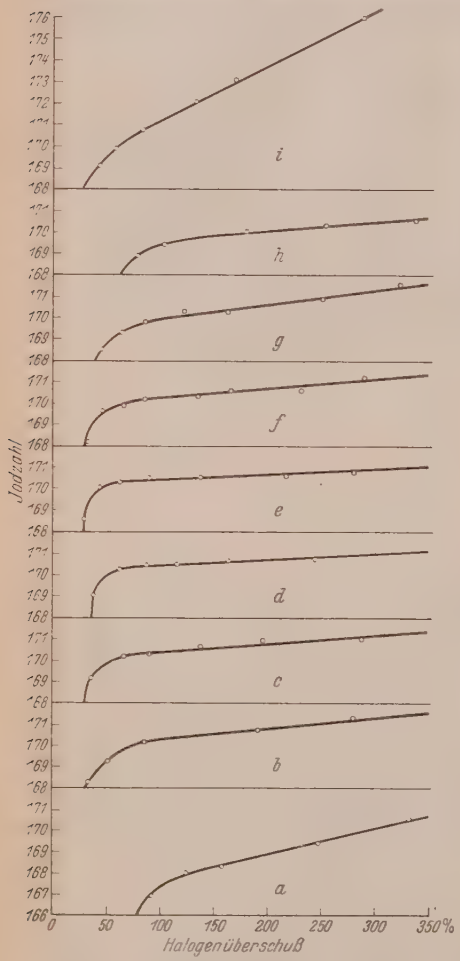


Abb. 46.

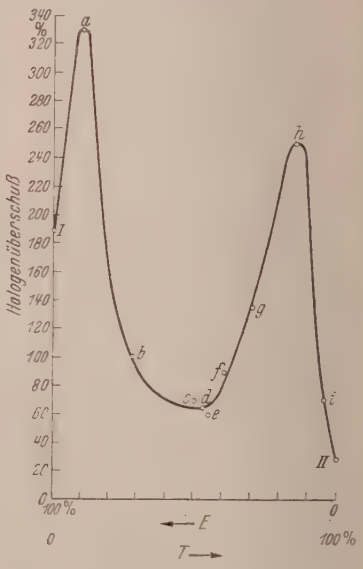


Abb. 47.

Da damit die reaktionsfähigste Lösung gefunden war, lag es nahe, gleichzeitig, aber unter Beibehalt der früher aufgestellten Bedingungen, eine Abkürzung der Einwirkungsdauer zu versuchen.

Zu diesem Zwecke stellten wir zwei Reihen von Untersuchungen an, und zwar die erste (I) mit der neuen Reaktionslösung (45:55) und die

andere (II) mit der Wijsschen Lösung (72:28), mit der Einwirkungsdauer als variierendem Faktor, wobei in beiden Versuchsreihen mit einem Halogenüberschuß von 100% und einer Temperatur von -20^0 C gearbeitet wurde (siehe Abb. 48).

In der Versuchsreihe I erhalten wir die genaue Jodzahl nach 30 Min. oder etwas zeitiger. Dann wird die Kurve geradlinig mit ganz schwacher Steigung. Bei der zugelassenen Abweichung von ± 0.3 Einheiten erhält man die Jodzahl nach 15 Min., die obere Grenze liegt bei 180 Min.

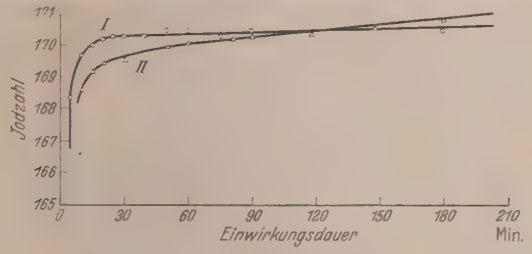


Abb. 48.

In der Versuchsreihe II erhält man die Jodzahl nach 90 Min. Hier ist die Kurve schon vorher geradlinig geworden; sie setzt sich aber mit etwas stärkerer Steigung als in der Versuchsreihe I fort. Bei einer zugelassenen Abweichung von ± 0.3 Einheiten erhält man die Jodzahl frühestens nach 55 Min.; die obere Grenze liegt bei 150 Min.

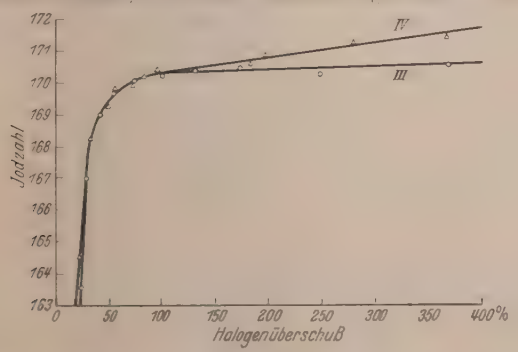


Abb. 49.

Bei unserer Modifizierung der Wijsschen Methode kann also die Einwirkungsdauer von 90 auf 30 Min. herabgesetzt werden.

Um nun auch hier die Bedeutung des Halogenüberschusses klarzulegen, wurden zwei weitere Versuchsreihen mit wechselndem Überschuß angestellt, und zwar die erste (III) mit der neuen Reaktionslösung und 30 Min. Einwirkungsdauer, die andere (IV) mit der Wijsschen Lösung und 90 Min. Einwirkungsdauer (siehe Abb. 49).

In der Versuchsreihe III erhält man die Jodzahl bei einem Überschuß von 90%. Hier wird die Kurve geradlinig mit ganz schwacher Steigung. Mit der erlaubten Abweichung kann der Überschuß zwischen 65% und 400% variieren. Das Intervall wird daher 335%.

In der Versuchsreihe IV erhält man die Jodzahl bei einem Überschuß von 100%, die Kurve wird hier geradlinig, aber mit stärkerer Steigung. Mit der erlaubten Abweichung variiert der Überschuß zwischen 70% und 160%. Das Intervall wird hier 90%.

Bei unserer Modifizierung liegt der Halogenüberschuß im Minimum etwas niedriger als bei Wijs, auf der anderen Seite erhält man richtige Resultate bis zu 400%, während die Genauigkeit bei der Wijsschen Methode bei einem Überschuß von 160% aufhört.

Wir wiesen schon in der Einleitung darauf hin, daß unsere Untersuchungen mit einem verhältnismäßig ungesättigten Gadus-Tran als Grundlage ausgeführt wurden. Um die Anwendbarkeit unserer Methode im Vergleich mit der Wijsschen Methode auch für Fettarten mit größerem oder geringerem Sättigungsgrad festzustellen, stellten wir zwei Versuchsreihen an. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Fettstoff	Unsere Methode Einwirkungsdauer 30 Min.	Wijssche Methode Einwirkungsdauer 90 Min.
Gadustrane:		
Schellfischlebertran (Gadus aeglefinus) . . .	189,4	189,2
Dorschlebertran (Gadus morrhua), norwegisch	165,3	165,3
Dorschlebertran (Gadus morrhua), isländisch	156.3	156.5
Blank Medizinal Dorschlebertran (Gadus morrhua), norwegisch	167,0	167,0
Andere marine Fettstoffe:		
Walöl (Balaenoptera musculus)	115,9	116,2
Walöl (Balaenoptera musculus), gehärtet .	54,8	55,0
Heringsöl (Clupea harengus)	131,4	131,3
Robbenöl (Phoca groenlandica)	147,5	147,2
Heringshailebertran (Lamna cornubica) . .	159,1	159,0
Dornhailebertran (Squalus acanthias) . . .	135,3	135,3
Vegetabilische Fette:		
Leinöl	178,1	178,1
Sojabohnenöl	137,0	137,2
Olivenöl (Tunis)	87,5	87,6
Erdnußöl	84,1	84,0
Cocosfett	8,3	8,4

Die Analysen wurden bei einem Halogenüberschuß von 100% und einer Temperatur von $+20^0$ C ausgeführt. Alle Jodzahlen wurden mit Hilfe von drei Parallelanalysen bestimmt, was nach den in der Einleitung gemachten Bemerkungen einer Genauigkeit von $\pm 0{,}2$ Einheiten entspricht (siehe Abb. 43. S. 197). In allen Fällen hält sich die Übereinstimmung der Resultate innerhalb dieser Grenze.

Unsere Methode ergibt also innerhalb des hier untersuchten, umfassenden Gebietes Resultate, die vollständig mit denen der Wijsschen Methode übereinstimmen.

Es ergibt sich demnach, daß die Wijssche Methode zur Bestimmung der Jodzahl nur annähernd den Bedingungen entspricht, die man an eine Analysenmethode hinsichtlich der Überschuß- und Zeitintervalle und an eine zweckentsprechende Methodik stellen muß. Wenn wir deshalb eine Modifizierung der Wijsschen Methode vorschlagen, so erfolgt dieses deshalb, weil nach den Resultaten unserer Untersuchungen die Reaktion in einem reaktionsfähigeren Gemisch vor sich gehen und die Einwirkungsdauer als Folge davon wesentlich verkürzt werden kann, während gleichzeitig das Halogenüberschußintervall etwa viermal so groß und das Zeitintervall bedeutend größer wird als bei der Wijsschen Methode.

Hinzu kommen folgende praktische Vorteile: Anstatt zuerst ein Fettauflösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff) und danach die Reaktionslösung zuzusetzen, machen wir das in einem Arbeitsgang. Wir lösen Jodmonochlorid direkt in unserer Reaktionsmischung (45% Eisessig und 55% Tetrachlorkohlenstoff) auf und setzen 25 *ccm* dieser Reaktionslösung zu der eingewogenen Fettmenge auf einmal zu. Die Titerbeständigkeit dieser Mischung erwies sich als noch besser, als wenn nur Eisessig angewendet wurde, da der Titer für eine Eisessiglösung von Jodmonochlorid nach 7 Tagen von 45,22 auf 44,95 sank, während der der Mischung 45% Eisessig und 55% Tetrachlorkohlenstoff im gleichen Zeitraum von 46,47 auf 46,32 zurückging.

Ein weiterer Nachteil bei der Eisessiglösung ist, daß sie bei einer Temperatur von etwa $+15^0$ C auf Grund der dann eintretenden Krystallisation unbrauchbar wird, während die Lösung, die wir vorschlagen, von gewöhnlicher Temperatur nicht beeinflußt wird.

Außerdem kann noch darauf hingewiesen werden, daß bei unserer Methode 55% der Reaktionslösung (nämlich der Tetrachlorkohlenstoff) leicht regenerierbar sind gegen 28% bei der Wijsschen Methode.

III. Zusammenfassung.

a) Die reaktionsfähigste Lösung bei der Bestimmung der Jodzahl in der Mischung Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff besteht aus 45 Vol.-% Eisessig und 55 Vol.-% Tetrachlorkohlenstoff.

b) Bei Benutzung dieser Reaktionslösung beträgt die Einwirkungsdauer 30 Min. und das Zeitintervall 165 Min., falls man eine Abweichung in der Jodzahl mit $\pm$ 0,3 Einheiten zuläßt.

c) Unter den gleichen Voraussetzungen liegt der zulässige Halogenüberschuß zwischen 65% und 400%.

d) Die Methode ergibt Resultate, die innerhalb des untersuchten Gebietes von vegetabilischen und marinen Fettstoffen mit einer Jodzahl von 8 bis 190 mit denen der Wijsschen Methode übereinstimmen.

Die modifizierte Analysenmethode wird demnach wie folgt ausgeführt:

Entsprechend der Jodzahl des Fettstoffes wird eine Menge eingewogen, die einen Halogenüberschuß zwischen 65% und 400% bedingt. Zu dieser Fettmenge setzt man 25 *ccm* einer 0,2 n-Jodmonochloridlösung in einer Mischung von 45 Vol.-% Eisessig und 55 Vol.-% Tetrachlorkohlenstoff zu. Nach einer Einwirkungsdauer von 30 Min. bei einer Temperatur von etwa $+20^0$ C setzt man 10 *ccm* einer 10%igen Kaliumjodidlösung zu und titriert den Überschuß wie gewöhnlich mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurück.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

Richard Berg.

Analytische Verwendung des „Thionalids" (Thioglykolsäure-β-aminonaphthalids). Das Thioglykolsäure-β-aminonaphthalid

$$C_{10}H\text{-}NHCO.CH_2SH,$$

„Thionalid"[1]) genannt, gestattet durch Einhaltung bestimmter Bedingungen den Nachweis und die Bestimmung einer Anzahl von Metallen. Als ein durch „Beschwerung" der SH'-Gruppe des Schwefelwasserstoffs durch Einführung einer hochmolekularen organischen Komponente entstandenes Reagens schlägt das „Thionalid" in der Hauptsache die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Kationen nieder. Gegenüber dem Schwefelwasserstoff besitzt das Thionalid aber bedeutende Vorteile, so daß zu erwarten ist, daß viele der bisher üblichen Sulfidfällungen zur Erkennung und Bestimmung durch dieses Reagens ersetzt werden können[2]). Die Vorteile lassen sich kurz zusammenfassen: 1. Die Fällungsempfindlichkeit

[1]) Vertrieb des Reagenses (Name ges. geschützt) erfolgt durch die Firma R. Schering-Berlin N 4. — [2]) Richard Berg, Angew. Chem. **47**, 404 (1934) und Richard Berg und W. Roebling, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 403 (1935).

übertrifft um ein Vielfaches die bisher bekannten Fällungsreagenzien. 2. Die Niederschläge fallen formelrein aus. 3. Das hohe Molekulargewicht bedingt sehr günstige Umrechnungsfaktoren. 4. „Induzierte" Fällungen finden nicht statt; das ist eine für Trennungen wesentliche Bedingung. 5. Die Bestimmung der Metalle läßt sich mit großer Genauigkeit auf folgende Art ausführen: A. Durch Wägung der bei höherer Temperatur (105—130°) getrockneten Komplexe. B. Durch Verglühen. C. Auf maßanalytischem Wege a) jodometrisch, b) nach der Filtrationsmethode, c) colorimetrisch, d) nephelometrisch.

Ein weiterer Vorteil der Anwendung des Thionalids ist dessen leichte Entfernbarkeit aus dem Filtrat, was bei anderen, bisher bekannten organischen Fällungsmitteln nur durch langwierige Operationen zu erreichen ist. Durch Jod wird nämlich das Reagens in das schwerlösliche Dithionalid (siehe jodometrische Titration) übergeführt. Okklusions- und Adsorptionserscheinungen treten hierbei nicht auf. Im Filtrat können die übrigen Metalle nach beliebigen Methoden bestimmt werden. Oxydationsmittel stören, da sie das Thionalid unter Bildung eines Oxydationsproduktes (Dithionalid) zerstören. Die Entfernung des Oxydationsmittels geschieht am besten durch Aufkochen der zu untersuchenden Lösung mit entsprechender Menge von Hydroxylaminsalzen. Auch Ferrisalze betätigen sich dem Thionalid gegenüber als Oxydationsmittel, dagegen ist verdünnte Salpetersäure dem Reagens gegenüber indifferent.

Als Reagenslösung verwendet man bei Fällung in saurer Lösung eine 1%ige Lösung in Alkohol oder in Eisessig. In alkalischer Lösung verwendet man eine 5%ige Lösung des Thionalids in Alkohol oder Aceton. Die Reagenslösung ist nur etwa einen Tag unverändert haltbar.

Die Mehrdeutigkeit des Thionalids kann durch geeignete Maskierung herabgesetzt bzw. völlig aufgehoben werden, wie aus nachfolgendem hervorgeht. Es werden gefällt: 1. in mineralsaurer Lösung: Cu, Ag, Au, Hg, Sn, As, Bi, Pt, Pd; 2. in natronalkalischer, tartrathaltiger Lösung: Cu, Au, Hg, Cd, Tl; 3. in Alkalicyanid und Tartrat enthaltender Lösung: Au, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi; 4. in Alkalicyanid, Tartrat und Natronlauge enthaltender Lösung: Tl.

Qualitative Verwendung[1]): Nachweis von Cu, Ag, Au, Hg, Sn, As, Sb, Bi, Pt, Pd in mineralsaurer Lösung: Man erhitzt die bis etwa 2 n-Mineralsäure enthaltende Lösung zum Sieden und versetzt mit 1—2 Tropfen des Reagenses. Da dieses in mineralsaurer Lösung schwer löslich ist, empfiehlt es sich, gleichzeitig unter gleichen Bedingungen einen Blindversuch vorzunehmen, um etwaige Täuschungen durch ausfallendes Reagens auszuschließen. Zum Nachweis ganz geringer Metallmengen kühlt man auf Zimmertemperatur ab (bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln s. oben).

Ein Nachweis der obengenannten Metalle nebeneinander ist bis auf Sn", das durch Zusatz von sirupöser Phosphorsäure maskiert wird,

[1]) Richard Berg und W. Roebling, Angew. Chem. **48**, 430 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **112**, 165 (1938).

nicht möglich. Durch die Maskierung des Zinns wird ein empfindlicher Nachweis des Arsens und Antimons in Gegenwart von Zinn möglich. Andere Begleitmetalle stören die Nachweisreaktion nicht.

Metall	Fällungs-empfindlichkeit	Noch fällbare Metallmengen in γ/ccm	Farbe des Komplexes
Cu	1: 10 000 000	0,1	gelb
Ag	1: 5 000 000	0,2	gelb
Au	1: 2 500 000	0,4	gelbbraun
Hg	1: 15 000 000	0,06	weiß
Sn	1: 12 500 000	0,08	weiß
As	1: 100 000 000	0,01	weiß
Sb	1: 40 000 000	0,02	weiß
Bi	1: 10 000 000	0,1	gelb
Pt	1: 10 000 000	0,1	gelb
Pd	1: 10 000 000	0,1	gelb

Nachweis von Cu, Au, Hg, Cd, Tl in natronalkalischer tartrathaltiger Lösung: Die schwach saure Untersuchungslösung versetzt man mit einem möglichst kleinen Überschuß von Natriumtartrat, um die Ausfällung der Hydroxyde zu verhindern (bei Verwendung eines sehr großen Überschusses an Tartrat wird die Empfindlichkeit des Nachweises herabgesetzt), macht mit Natronlauge alkalisch, erhitzt zum Sieden, versetzt die Lösung mit 4—5 Tropfen einer 5%igen Reagenslösung und kühlt ab. Auch hier empfiehlt es sich, einen Blindversuch vorzunehmen (bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln s. o.).

Metall	Fällungs-empfindlichkeit	Noch fällbare Metallmengen in γ/ccm	Farbe des Komplexes
Cu	1: 2 000 000	0,5	gelb
Au	1: 200 000	5	weiß
Hg	1: 1 000 000	1	weiß
Cd	1: 2 500 000	0,4	weiß
Tl	1: 10 000 000	0,1	gelb

Ein Nachweis der in dieser Gruppe genannten Metalle nebeneinander ist nicht möglich. Fremdmetalle stören den Nachweis nicht (nur Blei und Wismut fallen bei größerer Konzentration — 8 mg/ccm — teilweise mit aus).

Nachweis von Au, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi in cyankalischer tartrathaltiger Lösung: Die schwach saure Untersuchungslösung versetzt man mit einem möglichst kleinen Überschuß von Natriumtartrat, macht mit Natriumcarbonatlösung schwach alkalisch und versetzt mit

einem größeren Überschuß von Kaliumcyanid. Besonders bei Anwesenheit von Cadmium und Quecksilber ist ein großer Cyanidzusatz notwendig, andernfalls würden diese Metalle zum Teil mitgefällt werden. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und versetzt sie mit 4—5 Tropfen einer 5%igen Reagenslösung und kühlt ab. Es empfiehlt sich, gleichzeitig einen Blindversuch vorzunehmen (bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln vgl. S. 205).

Andere Fremdmetalle stören den Nachweis nicht. Eine Ausnahme bildet Hg, wenn dessen Konzentration mehr als 30 *mg* in 5 *ccm* beträgt.

Nachweis des Thalliums in natronalkalischer, tartrat- und cyanidhaltiger Lösung: Die Untersuchungslösung versetzt man mit einem möglichst kleinen Überschuß von Natriumtartrat, macht mit Natronlauge alkalisch, fügt einen Überschuß von Kaliumcyanid hinzu und erhitzt zum Sieden. Zu der auf 60° erwärmten Lösung fügt man 4—5 Tropfen einer 5%igen acetonischen Reagenslösung hinzu und kühlt auf Zimmertemperatur ab (bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln s. o.). Die Erfassungsgrenze beträgt 0,1 γ *ccm* Tl. Hg, Pb, Bi in größeren Konzentrationen (über 5 *mg/ccm*) stören.

Metall	Fällungsempfindlichkeit	Noch fällbare Metallmengen in γ/*ccm*	Farbe des Komplexes
Au	1: 200 000	5	weiß
Tl	1: 10 000 000	0,1	gelb
Sn	1: 250 000	4	weiß
Pb	1: 10 000 000	0,1	gelb
Sb	1: 2 000 000	0,5	weiß
Bi	1: 2 500 000	0,4	gelb

Quantitative Verwendung[1]). Kupferbestimmung in Gegenwart von Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni, Fe$^{\cdot\cdot}$, Al, Cr$^{\cdot\cdot\cdot}$, Mg, Tl, Erdalkali- und Alkalimetallen: Diese kann aus verdünnter schwefel- oder salpetersaurer Lösung erfolgen, falls die Konzentration der Säure 0,5 n nicht übersteigt. Chloride bis zu 1 *g* in 100 *ccm* der Lösung beeinflussen die Fällung in schwach mineralsaurer Lösung (etwa 0,1 n) nicht. Bei größerer Chloridkonzentration fallen die Ergebnisse zu niedrig aus; daher müssen größere Mengen davon durch Abrauchen mit Schwefel- oder Salpetersäure entfernt werden. Man erhitzt die etwa 150—250 *ccm* betragende Kupferlösung — bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln unter Zusatz von Hydroxylaminsulfat — zum Sieden und gibt unter Umrühren eine alkoholische oder eisessigsaure Reagenslösung zu. Die Menge des anzuwendenden Reagenses soll ungefähr das Zehnfache der zu erwartenden Kupfermenge betragen; ferner soll die Konzentration des organischen Lösungsmittels etwa 10% des Endvolumens ausmachen. So fällt man

[1]) Richard Berg und W. Roebling, Angew. Chem. **48**, 597 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **112**, 165 (1938).

z. B. 0,02 *g* Cu in 150 *ccm* mit 20 *ccm* einer Reagenslösung, die etwa 0,2 *g* Thionalid enthält.

Der Niederschlag ballt sich beim Umrühren gut zusammen und wird dann sofort heiß in einen mit heißem Wasser angewärmten Glasfiltertiegel Nr. 3 filtriert. (Das Anwärmen des Glasfiltertiegels mit heißem Wasser ist erforderlich, um ein etwaiges Ausfallen des Reagenses zu verhüten.) Mit heißem Wasser wäscht man den Niederschlag säurefrei und prüft dann das ablaufende Filtrat durch Zugabe von 2—3 Tropfen einer 0,1 n-Jodjodkaliumlösung auf Reagensfreiheit des Waschwassers. Die Probe darf nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur nach 5 Min. keine Trübung, sondern höchstens eine ganz schwache Opalescenz aufweisen (Bildung des schwerlöslichen Dithionalids). Der bei 105° getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung $Cu(C_{12}H_{10}ONS)_2 . H_2O$ und enthält 12,37% Cu (Umrechnungsfaktor: 0,1237). Anstatt den Kupferkomplex zu wägen, kann man ihn nach dem Isolieren durch ein quantitatives Filter verglühen und das entstandene Kupferoxyd zur Auswage bringen. Nach dieser Methode lassen sich 0,003—0,1 *g* Cu neben 1—2 *g* Fremdmetallen mit 0,1% Genauigkeit bestimmen.

Sollen im Filtrat noch die Begleitmetalle bestimmt werden, so muß der Überschuß des organischen Fällungsmittels entfernt werden. Dies kann in einfacher Weise durch Jod geschehen, das das Thionalid in schwerlösliches Dithionalid überführt. Die Begleitmetalle können darauf nach einer beliebigen Methode bestimmt werden.

Ausführung: Das Filtrat wird bei 70—80° tropfenweise unter Umrühren mit einer 5—10%igen Jodjodkaliumlösung oder mit einer 5—10%igen alkoholischen Jodlösung bis zur deutlichen Gelbfärbung versetzt. Nach dem Abkühlen filtriert man von dem ausgeschiedenen gelblichweißen Dithionalid ab und wäscht mit kaltem Wasser so lange nach, bis das Filtrat nur noch eine ganz schwache positive Reaktion gegen Stärke aufweist. Falls notwendig, entfernt man den Überschuß des Jods im Filtrat durch Kochen.

Anstatt den Niederschlag zu wägen, kann man die organische Komponente mit Jodlösung titrieren. Durch Jod wird das Thionalid in Dithionalid gemäß der Gleichung

$$2\ C_{10}H_7 . NH . CO . CH_2 . SH + J_2 \longrightarrow C_{10}H_7 . NH . CO . CH_2 . S—S . CH_2 . CO . NH . C_{10}H_7 + 2\ HJ$$

übergeführt.

a) Ausführung: Zur jodometrischen Bestimmung erfolgt die Fällung im wesentlichen wie oben beschrieben, mit der Ausnahme, daß durch ein mit heißem Wasser befeuchtetes Papierfilter filtriert wird. Den wie oben gewaschenen Niederschlag bringt man samt Filter in das zur Fällung verwendete Gefäß, schlämmt den Niederschlag mit 50 *ccm* Eisessig und 4—5 *ccm* 5 n-Schwefelsäure auf, fügt etwa 0,1 *g* Kaliumjodid und 10 *ccm* einer etwa n-Kaliumrhodanidlösung hinzu. Man versetzt darauf mit einem Überschuß einer 0,02 n-Jodlösung, verdünnt mit Wasser und titriert den Überschuß des Jods mit 0,02 n-Thiosulfatlösung zurück. (1 *ccm* der 0,02 n-Maßlösung = 0,001272 *g* Cu.)

Zur maßanalytischen Bestimmung nach der Filtrationsmethode[1]) benutzt man als Titerlösung eine eisessigsaure 1%ige Reagenslösung, die man empirisch auf eine bestimmte Kupfermenge folgendermaßen einstellt: Die mineralsaure Kupferlösung erhitzt man auf etwa 80—90° und läßt aus einer Bürette die Reagenslösung so lange zufließen, bis in einer abfiltrierten Probe auf weiteren Zusatz eines Tropfens der Reagenslösung keine Trübung mehr wahrnehmbar ist. Aus dieser Vortitration bestimmt man den annähernden Verbrauch an Maßlösung, in einer weiteren Probe durch Feintitration den ganzen Zusatz der Reagenslösung. Die Ausführung der Bestimmung wird wie die beschriebene Einstellung vorgenommen.

Silberbestimmung in Gegenwart von Pb und Tl. Diese kann aus verdünnter schwefel- oder salpetersaurer Lösung erfolgen. Da der Komplex nicht direkt gewogen werden kann, sondern die Silbermenge erst nach dem Verglühen des Komplexes ermittelt wird, stören geringe Mengen Oxydationsmittel nicht.

Ausführung: Man erhitzt die etwa 150—250 *ccm* betragende Silberlösung zum Sieden und gibt unter Umrühren eine 2%ige alkoholische oder eisessigsaure Reagenslösung im Überschuß hinzu. Der Niederschlag ballt sich beim Umrühren gut zusammen und wird dann sofort heiß durch ein Papierfilter filtriert und verglüht. Zur Wägung gelangt metallisches Silber. Beträgt die Bleimenge mehrere Gramm, so verwendet man vorteilhaft ein größeres Fällungsvolumen der Silberlösung. 0,5—1% Silber können auf diese Weise in Blei und Thallium durch einmalige Fällung bestimmt werden.

Maßanalytische Bestimmung: Die Fällung erfolgt wie oben. Den gewaschenen Niederschlag bringt man in das zur Fällung verwendete Gefäß zurück, schlämmt den Niederschlag mit 50 *ccm* Eisessig und 4—5 *ccm* 5 n-Schwefelsäure auf, fügt etwa 0,1 *g* Kaliumjodid hinzu und versetzt mit einem Überschuß einer 0,02 n-Jodlösung. Man verdünnt mit Wasser und titriert den Überschuß des Jods mit 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung zurück gegen Stärke als Indikator (1 *ccm* der 0,02 n-Maßlösung entspricht 0,002158 *g* Ag).

Bestimmung des Quecksilbers in Gegenwart von Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni, Fe, Al, Cr, Mg, Tl, Erdalkali- und Alkalimetallen. Die Bestimmung des Quecksilbers kann aus verdünnter schwefel-, salpeter- oder salzsaurer Lösung erfolgen. Die Konzentration der Säure soll 0,5 n nicht übersteigen. Jedoch fallen bei Anwesenheit von mehr als 0,1 n-Cl'-Konzentration die Resultate oft zu hoch aus. Liegt hingegen eine salpetersaure Quecksilberlösung zur Bestimmung vor, so führt man das Quecksilber durch Zugabe einer mindestens der vorliegenden Quecksilbermenge äquivalenten Menge eines Chlorids in Quecksilber(II)-chlorid über. Diese geringe Menge Chlorid ist ohne Einfluß auf die Genauigkeit des Resultates. Der Zusatz eines Chlorides ist auch nötig, wenn man die

[1]) H. Th. Bucherer und F. W. Meier, diese Ztschrft. 59, 297 (1920); 82, 1 (1930).

Oxydationsmittel mit Hydroxylaminsalzen entfernen muß, da Quecksilbernitrate bzw. Sulfate andernfalls reduziert werden. Ausführung: Man erhitzt die etwa 150—250 *ccm* betragende Quecksilberlösung zum Sieden, gibt nötigenfalls Chlorid hinzu, reduziert bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln und versetzt mit einer alkoholischen oder eisessigsauren Reagenslösung. Die Menge des Reagenses soll etwa das Dreifache der zu erwartenden Quecksilbermenge ausmachen. Die Konzentration des organischen Lösungsmittels soll etwa 10—15% des Endvolumens betragen. So fällt man z. B. 0,05 *g* Hg in 150 *ccm* mit 25 *ccm* einer Reagenslösung, die etwa 0,15—0,2 *g* Thionalid enthält. Der Niederschlag ballt sich beim Umrühren gut zusammen und wird dann sofort heiß in einen mit heißem Wasser angewärmten Glasfiltertiegel Nr. 4 filtriert. Man wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser säure- und reagensfrei (Prüfung auf Reagensfreiheit s. o.). Der bei 105° getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung $Hg(C_{12}H_{10}ONS)_2$ und enthält 31,74% Hg (Umrechnungsfaktor: 0,3174). Neben 0,5—1,5 *g* der oben genannten Metalle lassen sich 0,025—0,100 *g* Hg mit 0,03% Genauigkeit bestimmen. Maßanalytische Bestimmung: Die Fällung des Quecksilbers erfolgt wie beschrieben. Den gewaschenen Niederschlag bringt man in das zur Fällung verwendete Gefäß zurück, schlämmt den Niederschlag mit 50 *ccm* Eisessig und 4—5 *ccm* 5 n-Schwefelsäure auf, fügt etwa 0,1 *g* Kaliumjodid hinzu und versetzt mit einem Überschuß einer 0,02 n-Jodlösung. Man verdünnt mit Wasser und titriert den Überschuß des Jods mit 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung zurück (1 *ccm* der 0,02 n-Maßlösung entspricht 0,00201 *g* Hg).

Die maßanalytische Bestimmung des Quecksilbers nach der Filtrationsmethode wird wie beim Kupfer beschrieben ausgeführt.

Wismutbestimmung in Gegenwart von Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni, Fe, Al, Cr, Mg, Tl, Erdalkali- und Alkalimetallen. Die Bestimmung des Wismuts kann aus verdünnter schwefel-, salpeter- oder salzsaurer Lösung erfolgen. Da die Fällungsbedingungen in salpetersaurer, schwefel- oder salzsaurer Lösung verschieden sind, werden sie nachstehend getrennt aufgeführt.

a) In salpetersaurer Lösung, die weder Chlorid noch Sulfat enthält: Man versetzt die Wismutlösung mit Ammoniak oder Natronlauge bis zur Trübung, gibt für je 100 *ccm* der Lösung 3—5 *ccm* 2 n-Salpetersäure hinzu, erhitzt zum Sieden und zerstört etwa vorhandene Oxydationsmittel mit Hydroxylaminnitrat. Darauf gibt man eine alkoholische Reagenslösung hinzu, die ungefähr viermal mehr Thionalid gelöst enthält, als Wismut zu erwarten ist. Ferner soll die Konzentration des organischen Lösungsmittels etwa 10—15% des Endvolumens ausmachen. So fällt man z. B. 0,05 *g* Bi in 200 *ccm* mit 25—30 *ccm* einer Reagenslösung, die etwa 0,2 *g* Thionalid enthält. Man läßt etwa 20—30 Min. bedeckt auf dem Wasserbad stehen. Im Verlaufe dieser Zeit nimmt der zuerst milchiggelbe Niederschlag eine intensiv citronengelbe Färbung an und beginnt auszuflocken, was man durch öfteres Umrühren beschleunigen kann. Ist die Lösung über dem Niederschlag klar geworden, filtriert man heiß durch einen mit

heißem Wasser angewärmten Filtertiegel Nr. 4. Man wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser säure- und reagensfrei. Zur Prüfung auf Reagensfreiheit versetzt man einige Tropfen des ablaufenden Filtrates mit Jodlösung (vgl. oben). Der bei 100° getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung $Bi(C_{12}H_{10}ONS)_3 . H_2O$ und enthält 23,87% Bi (Umrechnungsfaktor: 0,2387).

b) In schwefel- oder salzsaurer (bis 1% Cl'-Konzentration) Lösung, die aber auch NO_3' enthalten kann: Man neutralisiert die Wismutlösung wie oben angegeben, versetzt auf 100 *ccm* der Lösung mit 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure oder 2 n-Salpetersäure und erhitzt zum Sieden (die Zerstörung der etwa vorhandenen Oxydationsmittel geschieht mit Hydroxylaminsulfat). Die Fällung erfolgt wie oben angegeben, man stumpft aber sofort nach der Fällung die Lösung mit 5 *ccm* 2 n-Natronlauge je 100 *ccm* ab. Der weitere Weg ist derselbe wie oben beschrieben.

Statt das Wismut durch Wägung des Metallkomplexes zu bestimmen, kann man auch den Niederschlag zu Bi_2O_3 verglühen. Bei dieser Methode wirken geringe Mengen Oxydationsmittel nicht störend.

Ausführung: Den wie oben ausgefällten Wismutniederschlag filtriert man auf ein Papierfilter, trocknet bei 100° und verascht das Filter getrennt vom Niederschlag im Porzellantiegel. Den Niederschlag verglüht man unter Zusatz von 1—2 *g* sublimierter reinster Oxalsäure mit kleiner Flamme. Zum Schluß erhitzt man 5 Min. mit voller Bunsenflamme. Man läßt abkühlen und wägt das erhaltene Wismutoxyd (Bi_2O_3).

Zur Trennung des Wismuts von den oben angegebenen Metallen wird in der gleichen Weise wie bei der Bestimmung vorgegangen. Liegt viel Blei neben Wismut vor, so fällt man das letztere aus einem größeren Volumen (etwa 200—400 *ccm*) aus. Hierbei soll die Säurekonzentration nicht weniger als 0,1 n, aber auch nicht mehr als 0,2 n betragen (5—6 *ccm* 2 n-Salpetersäure je 100 *ccm* der neutralisierten Wismutlösung). Bei Anwesenheit von viel Eisen ist die Bestimmung am genauesten, wenn man den Niederschlag verglüht und das Wismut als Bi_2O_3 zur Auswage bringt. Die Genauigkeit der Trennung beträgt 0,05% Bi in Gegenwart von 1—1,5 *g* an Fremdmetallen.

Maßanalytische Bestimmung: Da bei der jodometrischen Wismutbestimmung das entstehende Wismutjodid Natriumthiosulfat verbraucht, muß man das Wismut zuvor durch eisenfreies Ammoniumchlorid komplex binden. Die Fällung erfolgt wie bei der Bestimmung bereits beschrieben. Den gewaschenen Niederschlag bringt man in das zur Fällung verwendete Gefäß zurück, schlämmt den Niederschlag mit 50 *ccm* Eisessig und 4—5 *ccm* 5 n-Schwefelsäure auf und fügt viel festes Ammoniumchlorid zu, so daß ein Bodensatz davon vorhanden ist. Nach Zugabe von 0,1 *g* Kaliumjodid versetzt man mit einem Überschuß einer 0,02 n-Jodlösung. Man verdünnt mit Wasser und titriert den Überschuß des Jods gegen Stärke als Indikator mit 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung zurück. Statt der Jodlösung kann man auch eine 0,02 n-Kaliumjodatlösung verwenden (1 *ccm* der 0,02 n-Maßlösung entspricht 0,001393 *g* Bi).

Die maßanalytische Bestimmung des Wismuts nach der Filtrationsmethode wird wie beim Kupfer beschrieben ausgeführt.

Die Bestimmung und Trennung des Bleies in natriumtartrat- und kaliumcyanidhaltiger Lösung. Ein Chloridgehalt der Lösung macht sich nicht störend bemerkbar, wenn er nicht allzu groß ist. Die Anwesenheit einer 5%igen Natriumchloridkonzentration führt jedoch zu Unterwerten, ebenso führen größere Sulfatmengen im allgemeinen hierzu. Oxydationsmittel entfernt man vor dem Reagenszusatz durch Aufkochen der Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat. Die 100—200 *ccm* betragende Bleilösung neutralisiert man, wenn nötig, mit Natriumcarbonatlösung, versetzt sie mit etwa 1—2 *g* Natriumtartrat und mit Cyankalium, so daß die Konzentration davon etwa 2—3% beträgt. Bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln erhitzt man die Lösung mit obengenanntem Reduktionsmittel zum Sieden und läßt wieder auf etwa 50° erkalten. Gefällt wird mit dem 3—4fachen Überschuß einer alkoholischen etwa 2%igen Reagenslösung. Die Lösung erhitzt man unter gelindem Rühren zum Sieden, wobei der weißlich-gelbe amorphe Niederschlag körnig und krystallin wird und die Flüssigkeit sich klärt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur filtriert man durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4 und wäscht bis zum Verschwinden der Cyanidreaktion mit kaltem Wasser, dann mit etwa 50%igem Aceton den anhaftenden Thionalidüberschuß heraus. Der bei 100° getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung $Pb(C_{12}H_{10}ONS)_2$ und enthält 32,40% Pb (Umrechnungsfaktor: 0,3240).

Die Trennung des Bleies von den anderen Metallen, außer Thallium, Wismut, Quecksilber, Zinn, Antimon und den Erdalkalien, wird in der gleichen Weise wie die Bestimmung ausgeführt. Die Resultate sind relativ unabhängig, sowohl von dem zur Maskierung der Fremdmetalle verwendeten Kaliumcyanidüberschuß als auch vom Tartratgehalt der Lösung, sollen aber allgemein 2—3% nicht übersteigen. Die maßanalytische Bestimmung mittels Jod- oder Kaliumjodatlösung erfolgt wie beim Silber und Quecksilber angegeben (1 *ccm* der 0,02 n-Maßlösung entspricht 0,00207 *g* Pb).

Die Bestimmung des Antimons in Gegenwart von Kupfer, Silber und den Metallen der Schwefelammoniumgruppe[1]). Die Bestimmung des Antimons kann aus natriumtartrat- und kaliumcyanidhaltiger Lösung erfolgen. Bei Antimonbestimmungen aus reinen Lösungen bietet die Thionalidmethode keine Vorteile gegenüber bewährten Titrationsverfahren mittels Bromats in saurer Lösung oder mittels Jods in bicarbonathaltiger Lösung. Wohl aber ist eine Trennung von Kupfer, Silber und den Metallen der Schwefelammoniumgruppe von Bedeutung.

Bei der Trennung erfolgt die Fällung des Antimons aus tartrat- und kaliumcyanidhaltiger Lösung. Mineralsaure Lösungen werden zuerst je nach der Art und Menge der anwesenden Fremdmetalle mit 1—4 *g*

[1]) Richard Berg und E. S. Fahrenkamp, diese Ztschrft. **112**, 167 (1938).

Natriumtartrat versetzt und dann mit Sodalösung neutralisiert. Je nach der Menge der komplex zu bindenden Fremdmetalle setzt man nun zu der Lösung 1—4 *g* Kaliumcyanid zu. Man fällt etwa 20—40 *mg* Sb am besten aus einem Volumen von 150—200 *ccm* mit einer frisch bereiteten 2%igen alkoholischen Reagenslösung. Die Lösung wird kalt mit dem 3—5fachen Überschuß an Reagens versetzt (für 20 *mg* Sb etwa 0,4—0,6 *g* Thionalid in 20—30 *ccm* Alkohol). Unter Umrühren wird dann bis zum Sieden erhitzt, wobei die milchige Trübung der Lösung verschwindet und der Niederschlag sich zusammenballt. Man kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur ab und filtriert durch einen Glasfiltertiegel G 4. Die Komplexverbindung wird zuerst mit kaltem Wasser cyanidfrei gewaschen, sodann noch mit 10%igem Akohol, bis in der ablaufenden Waschflüssigkeit kein Reagensüberschuß mehr nachweisbar ist. Der Niederschlag wird bei 100—105° getrocknet. Seine Zusammensetzung ist $Sb(C_{12}H_{10}ONS)_3$ (Umrechnungsfaktor: 0,1581). Die maßanalytische Bestimmung erfolgt wie bei Silber und Quecksilber (1 *ccm* 0,02 n-Jodlösung: 0,000812 *g* Sb).

Bestimmung des Thalliums in Gegenwart von sämtlichen Metallen mit Ausnahme der Erdalkalimetalle[1]). Die Bestimmung des Thalliums geschieht aus kaliumcyanidhaltiger Lösung. Oxydationsmittel entfernt man vor dem Reagenszusatz durch Aufkochen der Lösung mit Hydroxylaminsulfat. Die 100—200 *ccm* betragende Thalliumlösung neutralisiert man, wenn nötig, und versetzt sie mit Cyankalium, so daß dessen Konzentration etwa 5% beträgt. Bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln erhitzt man die Lösung mit obengenanntem Reduktionsmittel zum Sieden und läßt wieder auf etwa 40° erkalten. Dann versetzt man mit einem vier- bis fünffachen Überschuß einer acetonischen etwa 5%igen Reagenslösung. Da das Thalliumthionalat in Aceton unlöslich ist, schadet auch die Anwesenheit einer großen Menge desselben nicht. Die Lösung erhitzt man unter gelindem Rühren zum Sieden, wobei der zuerst milchige, weißgelbliche Niederschlag eine tiefere Gelbfärbung annimmt und die Flüssigkeit sich klärt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur filtriert man durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4. Man wäscht bis zum Verschwinden der Cyanidreaktion mit kaltem Wasser, dann mit Aceton. Zum Schluß kann man noch einmal mit Äther nachwaschen und durch Durchsaugen trockner Luft oder bei 80° trocknen. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung Tl $(C_{12}H_{10}ONS)$ und enthält 48,60% Tl (Umrechnungsfaktor: 0,4860).

Die Mikrobestimmung des Thalliums durch potentiometrische Titration unter Verwendung von „Thionalid". Eine Möglichkeit, nicht nur Thallium, sondern auch andere mit „Thionalid" isolierbare Metalle potentiometrisch zu bestimmen, gründet sich auf die leichte Überführbarkeit der organischen Komponente der Metallkomplexe mit Jod in das Dithionalid.

[1]) Richard Berg und E. S. Fahrenkamp, diese Ztschrft. 109, 305 (1937).

Die quantitativ nach rechts verlaufende Reaktion nach der Gleichung $C_{12}H_{10}ONSH + HSNOH_{10}C_{12} - J_2 = C_{12}H_{10}ONS - SNOC_{12}H_{10} + 2\,HJ$ ist ein Prozeß, den man als Oxydationsreduktionskette zur potentiometrischen Erkennung des Titrationsendes benutzen kann.

Apparativer Teil. Die Verfolgung des Potentials (Oxydationsreduktionskette) der mechanisch gerührten Lösung während der Titration erfolgt mit einer Nachkonstruktion des von E. Berl, W. Herbert und W. Wahlig[1]) vorgeschlagenen Potentiometers mit Hilfe einer Elektronenröhre, Typ RE 134. Als Vergleichselektrode dient eine m-Kalomelelektrode. Die Titrationselektrode besteht aus einem blanken Platindraht von etwa 0,6 *mm* Durchmesser.

Das Thallium wird wie oben beschrieben gefällt. a) Der isolierte Thalliumniederschlag wird mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Perhydrol zerstört und der Thalliumgehalt bromometrisch bestimmt (1 500—1 5000 n-Bromatlösung). b) Der in wenig Eisessig bzw. in einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure in Lösung gebrachte Niederschlag wird mit warmem Wasser verdünnt und bei 50° mit 1 500 n-Jodlösung titriert[2]). (Näheres siehe in der Originalabhandlung.)

Bestimmung nach der colorimetrischen Methode[3]). Die reduzierende Eigenwirkung des „Thionalids" und seiner Metallkomplexe auf die Molybdän- bzw. Wolframheteropolysäuren des Phosphors, die zu niedrigeren Oxydationsstufen des Molybdäns bzw. Wolframs führt, ist die Grundlage der colorimetrischen Methode.

Die ausgefällten und durch Waschen (s. o.) gereinigten Niederschläge werden wieder gelöst und mit den genannten Heteropolysäuren in Reaktion gebracht. Die hierbei entstehende Blaufärbung wird mit Standardlösungen bekannten Gehaltes verglichen. Im folgenden wird als Beispiel die Thalliumbestimmung beschrieben.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: n-Schwefelsäure, Äthylalkohol (96%), Formamid (reinst. Marke Schering), Phosphor-Wolfram-Molybdänlösung, die man wie folgt herstellt: 1 *g* Phosphormolybdänsäure, 5 *g* Natriumwolframat und 5 *ccm* konz. Phosphorsäure (D 1.70) werden mit 18 *ccm* Wasser 2 Stunden im Schliffkolben unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten auf 25 *ccm* aufgefüllt. Ferner wird eine Farbskala aus Standardlösungen benötigt. Da die Blaufärbungen des „Thionalids" mit den genannten Phosphorsäuren nicht beständig sind, lassen sich Vergleichslösungen nur auf künstlichem Wege herstellen. Bereitung der Vergleichslösungen: Man fällt bekannte Mengen Thallium mit Thionalid, bringt sie wieder in Lösung und bringt Formamid mit dem Phosphorsäuregemisch 15 Min. bei 40° in Reaktion. Die Proben zeigen dann je nach der Menge Thallium Blaufärbungen verschiedener Intensität. Durch entsprechendes Mischen wäßriger Lösungen von

[1]) Chem. Fabrik **3**, 445, 458 (1930). [2]) Siehe Richard Berg und E. S. Fahrenkamp, Mikrochim. Acta **1**, 64 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **109**, 315 (1937); **112**, 161 (1938). — [3]) Richard Berg, E. S. Fahrenkamp und W. Roebling, Mikrochemie, Molisch-Festschrift S. 42 (1936); vgl. diese Ztschrft. **114**, 289 (1938).

Chikagoblau, Naphthylaminschwarz und einer Spur chinesischer Tusche werden die Farbnuancen bereitet. Bei Mengen von 5—15 γ ist die Erzeugung der entsprechenden Färbung mit Hilfe einer 0,01%igen Indigolösung mit einer Spur obengenannter Farbstoffe leicht zu treffen. Diese Standardlösungen sind, gut verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt, längere Zeit haltbar und lassen eine orientierende Schätzung auf 20% zu. Direkt im Colorimeter sind sie jedoch wegen ihrer anderen optischen Eigenschaften nicht vergleichbar.

Ausführung: Die zu untersuchende Thalliumlösung, deren Volumen etwa 3—5 *ccm* beträgt, wird mit 0,5 *ccm* 2 n-Natronlauge und 0,5 *ccm* 10%iger Kaliumcyanidlösung alkalisch gemacht und in der Kälte mit 5—6 Tropfen der acetonischen Thionalidlösung in einem Zentrifugengläschen vermischt. Sodann wird das Gläschen 5 Min. unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbad bei etwa 90° bis zum Krystallinischwerden des Niederschlags gehalten, was man daran erkennt, daß die milchige Trübung der Flüssigkeit verschwindet und der Niederschlag ein reineres tieferes Gelb annimmt. Nach dem Erkalten wird 5 Min. scharf zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit mit einem Capillarheber so weit als möglich abgehebert. Der Niederschlag wird unter Abspülung der Wände zweimal mit je 3—5 *ccm* Aceton aufgewirbelt und erneut zentrifugiert. Nach Abhebern der Waschflüssigkeit wird der Rückstand zur colorimetrischen Bestimmung durch 2 Tropfen n-Schwefelsäure und 1 *ccm* Alkohol in der Wärme gelöst und die Lösung in ein Colorimeterglas gebracht. Das Zentrifugengläschen wird noch einmal mit 1 *ccm* warmem Alkohol und ein- bis zweimal mit je 1 *ccm* warmem Wasser nachgespült. Je nach der Menge des Niederschlags werden 1—3 Tropfen der obigen Molybdän-Wolfram-Phosphorsäurelösung und 30—40 Tropfen Formamid hinzugesetzt und nach gründlichem Durchschütteln 10—15 Min. bei 40° stehen gelassen. Darauf wird mit den oben beschriebenen Farbstoff-Standardlösungen eine Schätzung vorgenommen, die den Thalliumwert auf etwa 10% genau angibt.

Zur genauen Bestimmung werden nun 1. eine zweite Probe der unbekannten Lösung, 2. eine dem geschätzten Gehalt der unbekannten Lösung entsprechende, genau bekannte Thalliumlösung gleichzeitig, wie oben beschrieben, mit Thionalid gefällt und nach der obigen Vorschrift verarbeitet und die entstehenden Blaufärbungen in einem Colorimeter verglichen.

Auf diese Weise lassen sich geringe Thalliummengen (5 γ) mit einer Genauigkeit von —5% bestimmen.

Bestimmung kleinster Metallmengen nach der nephelometrischen Methode[1]): Man erzeugt in einem bestimmten Volumen der Metall-Lösung mit „Thionalid" eine Fällung, die bei sehr geringen Mengen des Metalls ausflockt. Gleichzeitig wird unter denselben Bedingungen eine Trübung einer Lösung von bekanntem Metallgehalt, der größenordnungsmäßig der zu bestimmenden Metallmenge angepaßt ist,

[1]) a. a. O.

erzeugt: die entstandenen Fällungen werden in einem Nephelometer miteinander verglichen. Ausführung: Man fügt zu der zu bestimmenden neutralen oder schwach sauren Metallsalzlösung, deren Volumen beispielsweise 15 *ccm* beträgt, 5 Tropfen 2 n-Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden — bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln unter Zusatz von etwas Hydroxylaminsulfat — und fügt unmittelbar darauf 3 Tropfen einer eisessigsauren 1%igen Reagenslösung hinzu. Gleichzeitig wird unter denselben Bedingungen — gleiche Säurekonzentration, gleiche Reagensmenge, Zusatz der ungefähren Mengen der Fremdmetalle, gleiche Mengen des Reduktionsmittels — die Trübung in der Metallsalzlösung bekannten Gehaltes erzeugt. Nach 2—3 Stunden, bei kleinsten Mengen nach etwa 5—6 Stunden, vergleicht man die Trübungen in einem Nephelometer und nimmt den Durchschnitt von fünf Ablesungen. Auf diese Weise können noch Metallmengen von 0.01 γ Cu, 0.005 γ Hg oder 0,001 γ As bestimmt werden. Die Methode läßt sich auch sinngemäß auf Thionalidfällungen im alkalischen Medium anwenden. Voraussetzung ist aber, daß nur ein Metall der jeweiligen „Thionalidgruppe" vorhanden ist.

Richard Berg.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Ripl.

Für eine neue Methode zur Trennung der Aminosäuren haben St. J. v. Przylecki und K. Kasprzyk[1]) deren verschiedene Löslichkeit in wasserfreien Fettsäuren (Butter- oder Capronsäure) und in 98—99,5%iger Essigsäure benutzt. Auf den Ergebnissen einer schon früher angestellten Untersuchung[2]) fußend, erreichten die Verfasser bei ihren neuen Versuchen durch aufeinanderfolgende Extraktion eines Aminosäurengemisches mit den genannten Lösungsmitteln eine weitgehende Trennung in die vier Gruppen: Basische, neutrale, saure Aminosäuren und Amide.

Die basischen Aminosäuren lassen sich, sofern sie als freie Basen oder Salze schwacher Säuren (z. B. als Carbonate oder Acetate) vorliegen, durch Extraktion mit wasserfreien Fettsäuren vollständig aus den Gemischen von den übrigen Aminosäuren abtrennen. Eine Ausnahme bilden die Leucine, die dabei nur in geringer und von Fall zu Fall verschiedener Menge in Lösung gehen.

Die Trennung der zurückbleibenden Aminosäuren erfolgt durch weitere Behandlung mit 98—99,5%iger Essigsäure, wobei die neutralen Aminosäuren und die Amide, wie z. B. Asparagin und Glutamin, gelöst werden, während Tyrosin und Cystin und die sauren Aminosäuren ungelöst bleiben.

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **289**, 243 (1937). [2]) Biochem. Ztschrft. **288**, 29 (1936).

Um die Amide von den neutralen Aminosäuren trennen zu können, führt man sie durch Hydrolysierung mit Salzsäure in saure Aminosäuren über, stellt durch Zugabe von Natronlauge einen p_H-Wert von 3,0—4,0 her, bringt zur Trockne und extrahiert abermals mit Essigsäure. Der Rückstand enthält dann die aus den Amiden entstandenen sauren Aminosäuren und Kochsalz.

Nach Abtrennung von allen andern Aminosäuren können die sauren Aminosäuren schließlich vom ebenfalls ungelöst gebliebenen Tyrosin und Cystin getrennt werden, indem man den Niederschlag in möglichst wenig Natronlauge so löst, daß der p_H-Wert der Lösung zwischen 5,0 und 6,0 liegt. Außer Spuren von Tyrosin gehen dabei alle anderen Säuren in Lösung. Das Cystin kann dann daraus quantitativ durch Abdampfen der Lösung und Behandeln mit 20 Gew.-% Natriumacetat enthaltender Essigsäure abgeschieden werden. Das Cystin geht dabei nicht in Lösung.

Obgleich das Übergehen wechselnder Mengen von Leucinen in die Fraktion der basischen Aminosäuren, wie auch die noch unvollständige Abtrennung des Tyrosins von den sauren Aminosäuren noch wesentliche Mängel der beschriebenen Methode darstellen, so kann sie dennoch mit gutem Erfolg für die Bestimmung der Aminosäuren in Proteinen angewendet werden, indem man diese vorher durch Hydrolyse zu den freien Aminosäuren abbaut. Das vollständige Trockensein des erhaltenen Aminosäurengemisches und das Vorliegen der basischen Aminosäuren als freie Basen ist dabei Voraussetzung. O. Ripl.

Mit der oxydimetrischen Bestimmung der Äthylsulfinsäure hat sich L. Ramberg[1]) befaßt. Er beobachtete, daß die Titration des äthylsulfinsauren Natriums und noch mehr die des Silbersalzes bei zu langsamem Titrieren mit Kaliumbromat zu niedrige Werte ergibt. Nur bei fast völligem Luftabschluß kann eine bessere Übereinstimmung mit der Theorie erzielt werden. Da auch die Titration mit Permanganatlösung von den zu erwartenden Werten abweichende Ergebnisse liefert (in Gegenwart von Br′ werden sie völlig unbrauchbar), nimmt der Verfasser an, daß hier eine chemische Induktion vorliegt, indem die oxydierende Wirkung des in der Lösung vorhandenen Sauerstoffs auf die Sulfinsäure durch die gleichzeitige Oxydation mit Bromat-Ion stark induziert wird, wozu beim äthylsulfinsauren Silber auch noch eine katalytische Wirkung treten dürfte. Die zum Zwecke der Feststellung einer Autoxydation durchgeführten Versuche ergaben, daß eine solche nicht in merklichem Maße in Erscheinung tritt. O. Ripl.

Die Bestimmung von Benzol-1-Chlorbenzanthron in Gegenwart von Dichlorbenzanthron wird nach F. Melamed[2]) ausgeführt, indem man es durch Oxydation in die Anthrachinon-1-carbonsäure und Salzsäure überführt. Dabei wird das eine Mal die Oxydation so geleitet, daß das gesamte Chlor des Mono- und Dichlorbenzanthrons in Chlor-Ion übergeht, während

[1]) Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B **12**, Nr. 29 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108** I, 3681 (1937). [2]) Ind. organ. Chem. (russ.) **2**, 607 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3681 (1937).

in einer zweiten Bestimmung das Dichlorbenzanthron nur bis zur Chloranthrachinoncarbonsäure oxydiert wird[1]). Man schmelzt 0,1—0,15 *g* technisches Chlorbenzanthron (Gemisch von Mono- und Dichlorbenzanthron) mit 0,8—1,2 *g* Natriumperoxyd in einem Stahltiegel, den man vorher in Wasser gestellt hat, durch Eintauchen eines rotglühenden Eisenstabes, taucht nach dem Abkühlen den Tiegel in das Wasser und erwärmt schwach. Hat die Sauerstoffentwicklung aufgehört, so spült man die Lösung in einen Kolben über, säuert an und kocht 40—45 Min. Die ausgeschiedene Anthrachinoncarbonsäure wird abfiltriert; im Filtrat wird nach Zugabe von 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung das überschüssige Silber zurücktitriert. Eine zweite Probe von 0,35—0,40 *g* Chlorbenzanthron, in 15 *ccm* Eisessig unter Erwärmen gelöst, wird mit einer Lösung von 2 *g* Chromsäureanhydrid in 15 *ccm* 85%iger Essigsäure, welche man aus einem durch den Rückflußkühler gehenden Tropftrichter zufließen läßt, 4 Stdn. gekocht. Nach Verdünnen auf 200 *ccm* filtriert man, wäscht mit insgesamt 50 *ccm* Wasser nach, versetzt das Filtrat mit 5—6 *ccm* konz. Salpetersäure und erhitzt zum Sieden. Das Chlor-Ion wird nun mit 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung als Chlorsilber gefällt und gravimetrisch bestimmt.

Ist a die Einwage für die Oxydation mit Natriumperoxyd, b die Einwage für die Oxydation mit Chromtrioxyd, c die verbrauchte Menge Silbernitratlösung in Kubikzentimetern, g das Gewicht des Chlorsilbers in Grammen, dann berechnet sich der Gehalt X an Dichlorbenzanthron und Y an Monochlorbenzanthron in Prozenten nach den Formeln

$$X = 2{,}99\frac{c}{a} - 208{,}5\frac{g}{b};\quad Y = 2{,}645\frac{c}{a} - 1{,}768\ X.$$

Die Methode ist anwendbar, wenn der Gehalt an Dichlorbenzanthron in Chlorbenzanthron 40—45% nicht übersteigt. O. Ripl.

Für die Bestimmung von Äthanol in den Kontaktprodukten bei der Äthylacetatgewinnung, also in Gegenwart von Aldehyd, Essigsäure, Acetat und Wasser, haben J. N. Ssapgir und R. A. Frolowa[2]) ein Verfahren angegeben, das darauf beruht, daß der Äthylalkohol mittels Essigsäureanhydrids in Essigester übergeführt und dieser nach Neutralisation der Essigsäure wieder verseift wird. Aus der dabei verbrauchten Menge Lauge kann der Gehalt an Äthylalkohol berechnet werden.

Man erhitzt 0,5 *g* des zu untersuchenden Produktes mit 1 *ccm* Acetanhydrid (bzw. 1,5—2 *ccm* bei Gehalten von über 30% Alkohol) in einer zugeschmolzenen dickwandigen Doppelampulle 1 Stde. lang im siedenden Wasserbad, zerschlägt nach dem Erkalten die Ampulle in einem 200 bis 300 *ccm*-Kolben, der 50 *ccm* Wasser enthält, und erwärmt $^1/_2$ Stde. auf 50° C. In der abgekühlten Lösung neutralisiert man die Säure gegen Phenolphthalein, verseift mit 0,2 n-Lauge durch 2stündiges Erhitzen im Wasserbad und titriert die überschüssige Lauge mit 0,1 n-Säure zurück. O. Ripl.

[1]) Vgl. T. Maki und Y. Nagai, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **38**, 487 B (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4904 (1936). — [2]) Synthet. Kautschuk (russ.) **5**, 17 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4136 (1937).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Milchprodukten. Nach G. Schwarz und H. Mumm[1]) ist die refraktometrische Fettbestimmung in Kondensmilch nach W. Leithe[2]) in folgender abgeänderter Form brauchbar: 5 *g* Kondensmilch werden in einem 50 *ccm*-Zentrifugenrohr mit eingeschliffenem Glasstopfen mit 5 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Schwefelsäure durchgeschüttelt. Nach 5—10 Min. wird unter der Wasserleitung gekühlt und mit 5 *ccm* Zinkchloridlösung (1 + 1) sowie genau 5 *ccm* Benzin gemischt. Nach 2—3 Min. langem Schütteln wird bei 3000 Umdrehungen zentrifugiert und die klare Benzinlösung bei 17,5° im Einlaufrefraktometer gemessen. Die Genauigkeit gegenüber der Schmid-Bondzyński-Methode[3]) beträgt ±0,1%.

Gleichfalls mit der Bestimmung des Fettgehaltes in Milch und Milchprodukten befaßt sich ein von D. N. Gerber[4]), G. m. b. H. ausgegebenes Patent. Danach wird das Fett nach Aufschließen der störenden Substanzen in einer bestimmten Menge Fettlösungsmittel gelöst und die Fettlösung derart abgeschieden, daß die Volumänderung des Lösungsmittels durch das aufgenommene Fett gemessen und daraus der Fettgehalt ermittelt wird.

Zur Milchfettbestimmung empfehlen M. W. Wawilow und R. M. Kogan[5]) eine Gipsmethode. Danach werden 10 *ccm* Milch mit 20 *g* frisch gebranntem Gips vermengt; die feuchte Masse wird 1 Stde. im Trockenschrank oder einfach an der Luft getrocknet und nach dem Zerreiben im Soxhletapparat mit Äther extrahiert.

Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes in der Milch beschreibt D. B. Iochelsson[6]). Danach wird 1 *ccm* Milch tropfenweise auf ein rundes Stück Filtrierpapier gebracht und im Trockenschrank getrocknet. Bei mehreren Ansätzen erhielt man im Gegensatz zu dem Trocknen in der Sandschale untereinander gut übereinstimmende Werte. Der Fettgehalt läßt sich nach der Formel F = (4c − K) 0,21 berechnen (F = Fettgehalt, c = % Trockenmasse, K = Dichte in Quevenne-graden bei 15°).

An Hand einer Abbildung beschreibt Rud. Weiss[7]) ein neues Gärröhrchen zum Nachweis der Gasbildung bei der Bestimmung des Bacterium coli in der Milch. Sämtliche vorhandenen Keime

[1]) Deutsche Molkerei-Ztg. **58**, 65 u. 957 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1473, 4403 (1937). [2]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 300 (1937). [3]) Werner Schmid, diese Ztschrft. **27**, 464 (1888); St. Bondzyński, diese Ztschrft. **33**, 186 (1894). [4]) DRP. 646655; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2283 (1937). [5]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, 32 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2921 (1937). — [6]) Problems nutrit. (russ.) **4**, 111 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3565 (1937). [7]) Ztschrft. Infektionskrankh. parasit. Krankh. Hyg. Haustiere **51**, 67 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2765 (1937).

kommen bei ihm mit dem Nährboden sofort in Berührung. Bei größerem Keimgehalt ist schon nach 6 Stdn. Gasbildung zu erwarten.

Mit der Methodik zur Bestimmung der Haltbarkeit von kondensierter gezuckerter Milch hat sich J. Woiwod[1]) befaßt. Das Verdicken der in frischem Zustand sirupösen, gezuckerten Kondensmilch kann durch Herabsetzung des osmotischen Druckes durch Verdünnen mit Wasser und durch Anwendung höherer Temperaturen beschleunigt werden. Es wird empfohlen, für Betriebsversuche Kondensmilch mit Zuckergehalten von 40, 45 und 55% herzustellen.

Zur Bestimmung von Soda in Milch werden nach D. B. Iochelsson[2]) die Milchproteïne mittels Kochsalz ausgefällt. Zum klaren Filtrat gibt man Phenolrot. Dabei färbt sich normales Milchserum kanariengelb, bei Gegenwart von Soda orange bis karminrot. Danach sind noch 0,04% Soda nachweisbar. Arbeitsvorschrift: 20 *ccm* Milch werden mit 10 *g* pulverisiertem Kochsalz 5 Min. lang geschüttelt und dann filtriert. 5 *ccm* Filtrat werden mit 8 Tropfen einer Lösung von 0,05 *g* Phenolrot in 50 *ccm* Alkohol + 50 *ccm* Wasser versetzt. An Stelle von Phenolrot kann man auch eine 0,2%ige Lösung von Alizarin in 90%igem Alkohol verwenden.

Z. Leyko und H. Cieplinska[3]) haben sich mit dem Verfahren von J. Tillmans und W. Luckenbach[4]) und seiner praktischen Anwendung zum Nachweis neutralisierter Milch befaßt. Die Verfasser weisen darauf hin, daß die Tillmans-Luckenbach-Differenz meist weniger als 1,0 beträgt. In 90% der Fälle wurden bei 350 Stall- und Vorzugsmilchproben Differenzen unter 0,5, bei sämtlichen 570 untersuchten Molkereimilchproben Werte unter 0,9 gefunden.

W. Mohr und Ritterhoff[5]) teilen Forschungsergebnisse über p_H-Messungen an Milch und Milchprodukten und Vorschläge zur Standardisierung der p_H-Bestimmungen nach den verschiedenen Methoden mit. Verglichen wurden Messungen mit der Chinhydron-, Wasserstoff-U- und Glaselektrode. Am besten bewährte sich eine Glaselektrode aus dickwandigem, gegen mechanische Einflüsse widerstandsfähigem Glas. Der bei der Chinhydronelektrode vorhandene Fettfehler wurde bei der Glaselektrode nicht beobachtet.

Einen Beitrag zur Ammoniakbestimmung in der Milch hat F. Münchberg[6]) geliefert. Er empfiehlt die Ammoniakbestimmung in Anlehnung an das Permutit-Verfahren in einer Mikroausführung.

Zur Bestimmung des Vitamins C in der Milch empfiehlt T. Radeff[7]) das Tillmans-Verfahren in folgender Abänderung: 25 *ccm* Milch werden mit 5 *ccm* 20%iger Sulfosalicylsäurelösung und 20 *ccm* Wasser gemischt. Man filtriert darauf und titriert 20 *ccm* des klaren

[1]) Konserven-, Obst- u. Gemüse-Ind. (russ.) 32 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2921 (1937). — [2]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, 29 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3096 (1937). — [3]) Angew. Chem. **50**, 843 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **71**, 145 (1927). — [5]) Angew. Chem. **50**, 844 (1937). — [6]) Angew. Chem. **50**, 844 (1937). — [7]) Milchwirtschaftl. Forsch. **19**, 187 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2462 (1938).

Filtrats (= 10 *ccm* Milch) in einer weißen Porzellanschale nach Zusatz von 0,5 *ccm* gesättigter Natriumacetatlösung mit 0,01 n-Dichlorphenolindophenollösung, die man vorher gegen Vitamin C (Cebion Merck) eingestellt hat. Der Gehalt an Vitamin C ergibt sich aus folgender Formel:

$$\text{Vitamin C} = 10\,a\,.\,b\ mg,$$

in der a die Anzahl *ccm* des Farbstoffs, die zur Titration von 20 *ccm* Filtrat benötigt werden, b die Anzahl *mg* Vitamin C, die bei der Titerstellung 1 *ccm* Farbstoff entsprechen, bedeuten.

B. van der Burg[1]) stellt die Forderung nach Standardisierung der Methoden zur Untersuchung der Milch auf. Zwar stimmten bei der Fettbestimmung drei verschiedene Methoden [Gottlieb-Röse[2]), M. Weibull[3]), A. Smetham[4])] in den Ergebnissen überein; in vielen anderen Fällen ist dies jedoch nicht der Fall, wenn die vorgeschriebenen Bedingungen nicht genau eingehalten werden.

Eine nephelometrische Bestimmung der Milchwässerung beschreibt K. N. Kyriazidis[5]). Der Lichtdurchlässigkeitswert von Magermilch schwankt nur innerhalb sehr enger Grenzen (0—1, ausnahmsweise 2 Ohm); er ist unabhängig von Säuregrad und Fettgehalt. Auch Erhitzung bis zu 65° ist ohne Einfluß. Noch weitere Temperatursteigerung bedingt auch ein stufenweises Ansteigen der Lichtdurchlässigkeit. Wässerung setzt die Werte herab mit einer Fehlergrenze von 2—4%. Die Bestimmung wird in der Weise durchgeführt, daß man Milch in besonderer Weise 15 Min. bei 3000 Umdrehungen abschleudert. Von der Magermilch bereitet man eine Verdünnung 1:10, die man im Extinktiometer von W. J. H. Moll mißt. Die Genauigkeit ist bei Wasserzusätzen über 10% größer als bei den nach J. F. Herz[6]) ermittelten Werten.

Die Verwendbarkeit und Brauchbarkeit der Resazurinprobe bei der Gütekontrolle der Rohmilch besprechen W. D. Barrett, H. Rutan und J. A. Keenan[7]). Die Probe gibt in 1 Stde. ebensogut Auskunft über die hygienische Beschaffenheit einer Milch wie die Methylenblauprobe in 7 Stdn. Sie ist auch besonders deshalb geeignet, weil sie äußerst empfindlich ist.

Über eine Ursache von schlechtschmeckender Milch (Acidosis) berichtet H. Barkworth[8]). Der Verfasser konnte als Ursache des Fehlers die Gegenwart von Aceton ermitteln. Zum Nachweis werden 20 *ccm* Milch mit Ammoniumsulfat in einem Reagensrohr gesättigt. Darauf setzt man 2 Tropfen Ammoniak (D 0,880) und wenige Tropfen einer frisch bereiteten, wäßrigen Nitroprussidnatriumlösung zu. Eine geringe Permanganatfärbung zeigt die Gegenwart von Aceton an.

---

[1]) Angew. Chem. **50**, 856 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **71**, 136 (1927). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **71**, 154 (1927). — [4]) Vgl. auch diese Ztschrft. **37**, 697 (1898). — [5]) Ztschrft. Hyg. Infekt.-Krankh. **119**, 10 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3734 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **59**, 385 (1920). — [7]) Journ. Dairy Science **20**, 705 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2088 (1938). — [8]) Milk Ind. **18**, 70 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 463 (1938).

L. W. Davies[1]) hat die Zeolithe als analytische Reagenzien zur Prüfung auf die Kationen in der Milch herangezogen. Geeignet hierzu sind Ionen, die nicht beim Austauschvorgang stören wie Mangan, Barium, Ammoniak. Die in ionisierter Form vorliegende Calciummenge kann bei Verwendung von Zeolithen leicht bestimmt werden.

Ein Schnellverfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Säuregrad, Gesamtprotein, Milchzucker, Chlor, Rohrzucker und Nitrat in der Milch empfiehlt J. Peltzer[2]). In einem 100 *ccm*-Meßkölbchen stellt man in üblicher Weise den Säuregrad nach Soxhlet-Henkel (50 *ccm* Milch + 2 *ccm* 2%ige Phenolphthaleinlösung, Titration mit 0,25 n-Lauge) fest. Zu der titrierten Milch gibt man 5 *ccm* einer 40%igen, gegen Phenolphthalein neutralisierten Formalinlösung zu und titriert wieder mit 0,25 n-Lauge auf Rosa. Der mit 2 × 0,493 multiplizierte Verbrauch ergibt die Prozente Protein. Hierauf setzt man entsprechend der Vorschrift von C. Carrez[3]) 10 *ccm* Ferrocyankaliumlösung (150 *g/l*) und dann 10 *ccm* Zinksulfatlösung zu (300 *g/l*) und füllt zur Marke auf. Außerdem setzt man zum Ausgleich für das Volumen des Unlöslichen soviel Kubikzentimeter Wasser hinzu, als der Summe von Fett- und Eiweißprozentgehalt, geteilt durch 2, entspricht. Nach dem Umschütteln und Filtrieren polarisiert man im Glucoserohr bei 20°. Die verdoppelte Drehung gibt dann die Anzahl *g* Milchzucker in 200 *ccm* an. 20 *ccm* des Filtrates, entsprechend 10 *ccm* Milch, versetzt man mit 5 *ccm* verdünnter Salpetersäure, 1 *ccm* konz. Ferriammoniumsulfatlösung und 5 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung. Dann titriert man mit 0,1 n-Rhodanammoniumlösung zurück. Der mit 0,0345 multiplizierte Verbrauch ergibt die Anzahl *g* Chlor in 100 *ccm*. Das Filtrat kann auch zum Nachweis von Konservierungsmitteln und von Rohrzucker verwendet werden. Zum Rohrzuckernachweis erhitzt man 1 *ccm* des Filtrates 1 Min. lang im siedenden Wasserbad mit 1 *ccm* konz. Salzsäure. Bei Gegenwart von Rohrzucker tritt eine Rotfärbung auf. Geringe Mengen lassen sich mit dem Phloroglucinreagens von J. Fiehe[4]) nachweisen. Der Nitratnachweis wird mit dem von J. Tillmans und W. Sutthoff[5]) angegebenen Diphenylaminschwefelsäure-Reagens durchgeführt (1 *ccm* Filtrat + 4 *ccm* Reagens).

Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete des Erhitzungsnachweises von Milch teilt G. Schwarz[6]) mit. Der Verfasser beschäftigt sich in erster Linie mit dem Peroxydasenachweis in der Milch. Er hat zunächst den Peroxydasenachweis quantitativ ausgestaltet: In einem 50 *ccm*-Kölbchen werden 15 *ccm* eines mit Hilfe von Bleiacetat bereiteten Milchserums mit 30 *ccm* einer unter besonderen Bedingungen hergestellten Lösung der Leukobase des Malachitgrüns sowie mit 1 *ccm*

[1]) Congr. int. techn. chim. Int. agric. Schéveningue C. R. 5, II, 291 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 1029 (1938). [2]) Mitt. Ver. deutsch. Lebensm. Chem. 1937, Nr. 6, S. 53. — [3]) Vgl. diese Ztschrft. 88, 295 (1932). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. 90, 56 (1932). — [5]) Diese Ztschrft. 50, 473 (1911). [6]) Sonderdruck: 34. Hauptversammlung d. Ver. deutsch. Lebensm.-Chemiker (1937).

Pufferlösung und mit der gleichen Menge 0,01%iger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Dann stellt man in ein Wasserbad von 30°. Nach 1 Stde. unterbricht man die Enzymwirkung durch Zugabe von 3 *ccm* 30%iger Essigsäure und füllt danach zur Marke auf. Die klare Lösung wird stufenphotometrisch gemessen. Mit Hilfe dieser Reaktion hat nun der Verfasser den Einfluß der verschiedenen Temperaturen auf die Peroxydasenwirkung bei 40 Sek. Heißhaltezeit nachgeprüft. Die in der Arbeit vorhandene Kurve zeigt, daß unterhalb 72° noch keine merkliche Schädigung der Peroxydase zu beobachten ist. Die stärkste Schädigung liegt zwischen 73 und 77°. Weitere Versuche zeigten, daß die Schädigung des Enzyms, wie vorauszusehen, stark von der Verweildauer der Milch im Apparat abhängig ist. Die neue Methode ist geeignet, die Wirkungsweise eines Erhitzungsapparats nachzuprüfen, sofern die unerhitzte Rohmilch zum Vergleich vorliegt. Weitere Prüfungen zeigten, daß der Erhitzungsnachweis mit Hilfe des amtlichen Guajakreagenses nach G. Schroeter deshalb fehlerhaft ist, weil dieselbe Milch, die sofort eine negative Reaktion zeigte, nach 6 Stdn. eine positive Reaktion anzeigen und somit nach einiger Zeit Rohmilch vortäuschen kann.

Mit der Anwendung der Guajaktinktur in der Kontrolle der Pasteurisierung hat sich B. Leibovitch[1]) beschäftigt. Die Temperatur von 78° ist für alle Keime kritisch, so daß in einer derart erhitzten Milch noch 1% Rohmilch nachzuweisen ist. Der Verfasser empfiehlt folgendes Verfahren: Man löst 1,1 *g* Guajakharz in 100 *ccm* Aceton. Nach Filtration fügt man entsprechend der gewünschten Empfindlichkeit 0,5, 1 oder 3 *g* krystallisiertes Guajakol zu. Man gibt dann in je 10 *ccm* Milch, die sich in Reagensröhren von 15 *mm* Durchmesser befinden, 0,05 *ccm* Wasserstoffperoxydlösung (3 Vol.-%) und 1 *ccm* Guajaktinktur. Nach dem Umschütteln läßt man stehen. Färbt sich der obere Teil der Milch, etwa 1 *ccm* tief, blau, so ist die Reaktion positiv. Negativ ist die Reaktion, wenn innerhalb 30 Min. keine Färbung auftritt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Rohmilchzusatz zu pasteurisierter Milch hat F. Stoppel[2]) das cremometrische Verfahren von Orla-Jensen[3]) etwas erweitert. Nachstehend die Arbeitsvorschrift: 30 *ccm* Milch werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben 5 Min. auf 50° erwärmt und dann sofort abgekühlt; man füllt dann den Kolben bis zum oberen Rande mit Wasser und verbindet den glatten Kolbenhals durch ein 5 *cm* langes Schlauchstück mit der unteren Öffnung eines gleichfalls mit Wasser gefüllten Hoybergschen Rahmbutyrometers. Das Abfließen von einigen Kubikzentimetern Wasser beim Aufsetzen des Butyrometers ist ohne Belang, da in dem Butyrometer notwendigerweise doch soviel Luft vorhanden sein muß, daß sich die gesamte Flüssigkeitsmenge von 120 *ccm* gut mischen läßt. Nach dem Mischen läßt man 20 Stdn. bei 12–15° stehen. Diese Temperatur sowie die Erhitzungstemperatur sind genau einzuhalten. Der nach 20 Stdn. abgelesene Wert

[1]) Lait **17**, 463 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 887 (1937). – [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 327 (1937). [3]) Vgl. diese Ztschrft. **92**, 62 (1933).

der Aufrahmung wird mit 4 multipliziert. Der Quotient aus dem erhaltenen Wert und dem Fettgehalt der unverdünnten Milch liefert den Faktor C. Für Rohmilchzusätze zu pasteurisierter Milch fand der Verfasser folgende Beziehungen zum Faktor C:

Menge des Rohmilchzusatzes %	Faktor C	
	Mittelwert	Schwankungen
0	2,8	2,0— 4,0
5	6,0	4,0— 9,3
10	16,4	3,9—22,7
15	28,8	22,7—34,0
20	41,1	32,0—47,0
30	55,9	47,4—64,0

F. W. Gilcreas und W. S. Davis[1]) haben die Bestimmung der Amylase und der Phosphatase als Kennzeichen der Pasteurisation herangezogen. Während es bei der Amylase nicht gelang, größere Behandlungsunterschiede festzustellen, ließen sich mittels der Phosphatase Erhitzungsunterschiede von 5 Min. und mehr leicht erkennen. Auch ein Zusatz von nur 0,1% Rohmilch lieferte das Bild der ungenügenden Erhitzung. Bei Handelsmilchproben wurde in 97% der Fälle die Art der Behandlung nach der Phosphataseprüfung richtig erkannt. Bei der Amylaseprobe waren es nur 59%.

C. A. Koppejan[2]) hat die Zuverlässigkeit der Phosphataseprüfung zum Nachweis einer Dauerpasteurisierung der Milch einer Nachprüfung unterzogen. Die Versuche zeigten, daß die Zerstörung des Fermentes bei den Temperaturen 58, 59, 60, 61 und 62° nach dem monomolekularen Schema erfolgt. Bei 62° ist die Phosphatase in 20 Min., bei 61° in 45 und bei 60° in 75 Min. zerstört. Noch 0,1% Rohmilch sind in pasteurisierter Milch nachweisbar. Die Zerstörung ist im übrigen stark vom p_H-Wert abhängig. Bei einem p_H-Wert von 7 ist die Empfindlichkeit am geringsten. Saure oder alkalische Reaktion sowie Zugabe von kleinen Mengen Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, Dinatriumphosphat und Natriumcitrat erhöht die Empfindlichkeit. Natrium- und Kaliumsulfat, Natriumlactat und Lactose sind fast ohne Einfluß.

H. D. Kay[3]) hat sich mit der Phosphatase und der Phosphataseprüfung der Milch bezüglich ihrer Eignung zum Nachweis der Dauererhitzung befaßt. In den Milchdrüsenzellen ist eine aktive Monoesterase A_1 enthalten, die sich auch in der Milch findet, und zwar ist ihre Konzentration darin umgekehrt proportional der Leistung der Milchdrüse. Die

[1]) Annu. Rep. int. Ass. Milk Sanitarians **25**, 15 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**. II, 2766 (1937). — [2]) Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Schéveningue C. R. **5**, II, 325 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I. 1030 (1938). — [3]) Angew. Chem. **50**, 843 (1937).

Bestimmung der Phosphatase beruht auf der Freimachung von Phenol aus Dinatriumphenylphosphat durch das Enzym. Das freie Phenol wird colorimetrisch ermittelt. Die Zerstörung des Enzyms beginnt bei 56°. Sie ist vollständig unter den Bedingungen der Dauererhitzung, wie sie in England gesetzlich festgelegt sind. Bei höheren Temperaturen findet die Zerstörung der Phosphatase in entsprechend kürzeren Zeiträumen statt. Die Anwesenheit des Enzyms beweist, daß die Pasteurisierung nicht ordnungsmäßig war oder daß Rohmilch zugesetzt wurde. Die Abtötung der Tuberkelbazillen erfolgt bei jeder Temperatur und Behandlungsdauer rascher als die der Phosphatase.

Mit der Änderung des Natriumgehaltes der Milch einiger Säugetiere während der Lactationsperiode haben sich M. Vuk und Z. v. Sandor[1]) befaßt. Zur Bestimmung des Natriums in der Milch haben die Verfasser die von O. Reichard[2]) für Wein angegebene Methode etwas abgeändert: 100 *ccm* Milch werden in einer Platinschale eingedampft und verkohlt; die Asche wird mit heißem Wasser ausgezogen; nach dem Filtrieren wird der Rückstand weiß gebrannt. Nach Zusatz von 0,5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) wird mit dem wäßrigen Filtrat vereinigt und die gesamte Menge auf dem Wasserbad eingetrocknet. Der Rückstand wird nach dem Durchfeuchten mit 0,5 *ccm* Salzsäure mit 5 *ccm* Wasser aufgenommen, die Lösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben filtriert und das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen. Nach dem Erkalten setzt man frisch bereitete Kalkmilch zu und füllt mit kaltem Wasser zur Marke. Nach 1 Stde. (öfters umschütteln) wird filtriert. 75 *ccm* des Filtrats werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit n-Oxalsäurelösung auf Farblos titriert; außerdem werden noch 7,5 *ccm* n-Oxalsäurelösung über den Neutralpunkt hinaus zugesetzt. Nach kräftigem Schütteln setzt man bis zur Rotfärbung 25%iges Ammoniak zu und füllt dann mit Wasser zur Marke auf. Nach kräftigem Umschütteln wird in ein 50 *ccm*-Meßkölbchen filtriert. Dieses Filtrat wird unter Nachspülen mit Wasser in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft. Hierauf verfährt man nach der von Reichard angegebenen Vorschrift für das Uranylmagnesiumacetat-Verfahren.

Den höchsten Natriumgehalt weist sowohl Frauenmilch als auch Kuhmilch kurz nach der Geburt auf; während er jedoch bei ersterer unregelmäßig sinkt, fällt er bei Kuhmilch während 6 Wochen nach dem Kalben regelmäßig bis zum normalen Natriumgehalt. Die Methode eignet sich daher dazu, um bei Kühen den Zeitpunkt des Kalbens festzustellen. Sind mehr als 0,3 *g* Natrium im Liter enthalten, so handelt es sich um Milch einer Kuh, die ungefähr vor 4 Wochen gekalbt hat. Da Frauenmilch wesentlich weniger Natrium enthält als die Kuh-, Schaf- und Ziegenmilch, so kann eine Verfälschung der Frauenmilch durch die anderen Milcharten zuverlässig erkannt werden. Auch zur Bestätigung des Vorhandenseins von Soda kann die Methode herangezogen werden.

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 316 (1938). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 501 (1936).

Mit der hygienischen Beurteilung von Buttermilch hat sich E. L. K. Dagneaux[1]) befaßt. Die bakteriologische Prüfung der Milch ergab, daß die Zahl der Colikeime im Kubikzentimeter stets unter 1 Million lag; zur Bestimmung wurde als Nährboden Trypaflavin-Agar verwendet. Da Bacillus coli in Buttermilch schnell abstirbt, so deutet ein niedriger Colititer nicht unbedingt auf taugliche Magermilch. Dagegen liefert der Gehalt an Essigsäure einen geeigneten Hinweis. Gut bereitete Magermilch enthält nicht mehr als 100 *mg* Essigsäure in 100 *ccm*. Zur Bestimmung der Essigsäure[2]) werden 100 *ccm* Buttermilch in einem 300 *ccm*-Kolben mit 4 n-Schwefelsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier angesäuert. Dann ergänzt man mit Wasser auf 110 *ccm* und setzt 3 *g* Tannin und Siedesteinchen zu. Im Polenske-Apparat destilliert man dann 70 *ccm* ab und titriert mittels 0,1 n-Lauge. Die Ausbeute beträgt rund 50%. Durch Multiplikation mit 12 erhält man die Anzahl *mg* Essigsäure in 100 *ccm* Buttermilch.

Mit dem Nachweis von Zersetzungsprodukten in Butter und Rahm haben sich J. O. Clarke, J. H. Cannon, E. W. Coulter, M. S. Goodman, W. S. Greene, K. L. Millstead, R. L. Vandaveer und J. D. Wildman[3]) befaßt. Milchsäuregärung hat bei mit Reinkulturen versetztem Rahm nur Erhöhung des Säuregrades im Gefolge, sowohl bei Fett als auch bei der daraus gewonnenen Butter. Eine Zunahme an Indol war nicht festzustellen. Wurde steriler Rahm mit zersetztem Rahm geimpft, so stieg der Säuregrad und es zeigte sich Schimmelbildung. Auch der Indolgehalt wurde größer. Wenn Rahm in eine der Zersetzung günstige Temperatur gebracht wird, so steigen alle Kennzahlen der Butter an. Nach völliger Zersetzung nehmen die Zahlen etwas ab. Unter handelsüblichen Bedingungen zeigt Butter keine wesentliche Änderung im Gehalt an Indol, Säure und Fett.

Mit dem Verhalten von Milch- und Molkenbutter gegenüber Enzymreaktionen, insonderheit gegenüber den Aldehydreduktase- und Peroxydasereaktionen, hat sich W. Ritter[4]) befaßt. Aus seinen Ausführungen ergibt sich, daß die beiden Enzymreaktionen nur bedingten Wert für die Unterscheidung der beiden Buttersorten haben; denn beide Reaktionen werden durch Metalle wie Kupfer und damit durch die Natur des zur Herstellung benutzten Gefäßmaterials stark beeinflußt.

Der gleiche Verfasser[5]) hat sich auch mit der „eingesottenen Butter" befaßt. Im Gegensatz zu der eingeschmolzenen Butter versteht er unter eingesottener Butter ein Butterfett, bei dem das in der Butter ursprünglich vorhandene Wasser durch Verdampfen bei höherer Temperatur ausgeschieden wird. Der Verfasser behandelt die Arten der Gewinnung, die Vorgänge des Einsiedens, das Schicksal des Butter-

[1]) Chem. Weekbl. **34**, 192 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3735 (1937). — [2]) Chem. Weekbl. **34**, 194 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3735 (1937). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **20**, 475 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3252 (1937). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 197 (1937). — [5]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 206 (1937).

lecithins, den Wassergehalt und die Unterschiede zwischen eingesottener und eingeschmolzener Butter. Die Ausführungen werden zweckmäßig im Original nachgelesen.

Mit der Bestimmung eines Wasserzusatzes zu Rahm hat sich W. Riedel[1]) befaßt. Herangezogen wurde die Refraktometerzahl, die sich bekanntlich mit dem Fettgehalt des Rahmes ändert. Mit hinreichender Genauigkeit läßt sich der Wassergehalt des Rahmes nach folgender Gleichung berechnen:

$$X = (Rs - Rv)\,(100 - Fr)/(Rs - Rw).$$

Darin bedeutet X die zu bestimmende Wassermenge, Rs die Refraktion des Serums des nichtgewässerten Rahmes, Rv die Refraktion des Serums des gewässerten Rahmes, Fr den Fettgehalt des Rahmes und Rw die Refraktion des Wassers.

Untersuchungen über die Neutralisierung von Rahm zur Butterherstellung haben F. H. Mc Dowall und A. K. R. Mc Dowell[2]) angestellt. Zur Bestimmung des p_H-Wertes von Rahm, Butter und Buttermilch haben die Verfasser colorimetrische Verfahren herangezogen. Zum colorimetrischen Vergleich mit Pufferlösungen wurden Röhrchen von 0,5 *cm* Durchmesser und Phenolrot als Indikator verwendet für p_H-Werte von Rahm zwischen 6,5 und 8,0. Das durch Filtration erhaltene Rahmserum wurde 1:6 verdünnt (Korrektion — 0,3). Butterserum wurde unverdünnt angewendet (Korrektion — 0,2). Bei Verwendung des Lovibond-Komparators wurde eine Verdünnung 1:20 angewendet. (Korrektionswerte für Rahm 0,5, für Buttermilch 0,4, für Butter 0,5.) Die Methode eignet sich für p_H-Werte von 6,5—8,0. Bromkresolpurpur eignet sich für p_H-Werte von 6,0 -6,4 unter entsprechender Korrektur. Zur Bestimmung der titrierbaren Säure von Rahm eignet sich eine Vergleichslösung aus 9 *ccm* Rahm, 2 *ccm* 0,0004%iger Rosanilinacetat-Lösung verdünnt mit 9 *ccm* Wasser. In Molkereien wird mitunter eine Fehlergrenze des Säuregrades von 0,055 erreicht, was auf fehlerhafter Feststellung des Endpunktes beruht. Wichtig ist eine günstige Beleuchtung. Zerstreutes Tageslicht ist besser als helles Sonnenlicht. Vorgeschlagen wird als Einheitsindikatorstärke eine alkoholische 1%ige Lösung, wobei für die Feststellung der Rahmacidität 0,5 *ccm* verwendet werden.

Über den Diacetylgehalt in deutscher Butter und den Einfluß des Herstellungsverfahrens auf den Diacetylgehalt der Butter berichten W. Mohr und J. Wellm[3]). Zur Bestimmung des Diacetyls wird die neutrale Lösung (nicht über 150 *ccm*) mit 2 *ccm* 20%iger Hydroxylaminlösung, 1 *ccm* Nickelchlorürlösung (10%ig) und 0,2 *ccm* 20%igem Ammoniak versetzt und 4 Stde. verschlossen stehen gelassen. Dann läßt man 10—15 Stdn. im Heizschrank bei 85 -90° eindampfen und schüttelt nach dem Abkühlen $1^1/_2$ Stdn. mit 20 *ccm* Chloroform aus.

[1]) Deutsche Molkerei-Ztg. **58**, 1361 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 464 (1938). — [2]) New Zealand Journ. Sci. Technol. **18**, 725, 733 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 886 (1937). — [3]) Deutsche Molkerei-Ztg. **58**, 782 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1470 (1937).

Nach dem Trocknen der abgeheberten Chloroformschicht wird im Stufenphotometer bei Filter S 43 colorimetriert. Durch Multiplikation mit dem ursprünglich angewendeten Volumen Chloroform und mit dem Faktor 0,596 erhält man den Diacetylgehalt. In Wasser kann Diacetyl auf diesem Wege ermittelt werden, in Milch, saurer Milch und Butter tritt ein Verlust von 4—6% auf. Bei der Acetoinbestimmung ist ein Zusatz von 10—20 *ccm* 30%iger EisenIII-chloridlösung zu 100 *ccm* saurer Milch oder Butterserum zweckmäßig; dagegen waren Zusätze von Schwefelsäure, Milchsäure oder Kochsalz überflüssig. Zugesetztes Acetoin fand man zu 80—90% wieder. Bei 21° verläuft die Acetoin- und Diacetylbildung am günstigsten. In 8 Säureweckern wurden 1,53—2,50 *mg/l* Diacetyl und 24,8—54,2 *mg/l* Acetoin gefunden. Nur $^1/_4$—$^1/_6$ des vorhandenen Diacetyls und $^1/_{15}$—$^1/_{16}$ des vorhandenen Acetoins gehen beim Buttern in die Butter über. Auch Waschen der Butter entfernt einen großen Teil des Diacetyls. Bei der Lagerung von Sauerrahmbutter tritt bei 17° und 20—22° in den ersten 4 Tagen keine Veränderung ein, bei 8—10° trat Erhöhung ein. Nach 12 Tagen war in allen Fällen der Diacetylgehalt gesunken. Bei 0° und — 10° war auch nach 10—12 Tagen keine oder nur eine geringe Abnahme festzustellen. Der Acetoingehalt nahm meistens ab. Ungewaschene Butter zeigte bei 10° im Verlauf der Lagerung starke Abnahme. Süßrahmbutter mit geringem Gehalt an Diacetyl und Acetoin zeigte bei 10° nach 10—12 Tagen gleichfalls Abnahmen. Der Salzeinfluß ist nicht einheitlich. 14 Butterproben aus Schleswig-Holstein wiesen Diacetylgehalte von 0,34—1,66 *mg/kg* auf.

J. Pien[1]) beschreibt ein Verfahren zur Diacetylbestimmung in Butter, bei dem das Diacetyl in besonderem Apparat abdestilliert wird. 10 *ccm* des Destillates werden dann mit Diaminobenzidin und Salzsäure zur Reaktion gebracht. Die entstehende Gelbfärbung wird gegen Kaliumbichromatlösung bestimmter Konzentration gemessen. Bei Verwendung von 100 *g* Butter werden noch 0,5 *mg/kg* Diacetyl mit Sicherheit erkannt.

W. D. Gallup, A. H. Kuhlman und R. M. Waldby[2]) berichten über Schwankungen einiger chemischer und physikalischer Eigenschaften des Butterfettes, die sich aus der Schmelzdauer ergeben. Zur Bestimmung der Schmelzdauer werden 25 *ccm* Butterfett in 50 *ccm*-Röhren 10 Min. auf 65° erwärmt (Beseitigung der Luft); danach wird sofort in Eiswasser gekühlt. Man beläßt 6 Stdn. bei 0°. Hierauf setzt man die Röhren in ein auf 45° gebrachtes Bad und bedeckt sie mit unten abgeflachten Glasstäbchen, die nach Verflüssigung der oberen Fettschicht entfernt werden. Die zum völligen Schmelzen benötigte Zeit ist die Schmelzdauer. Sie betrug bei verschiedenen Mustern 19—35 Min. Härte und Schmelzpunkt sind direkt proportional der Schmelzdauer. Nicht so klar sind die Beziehungen zwischen Jodzahl und Schmelzdauer.

---

[1]) Lait **17**, 673 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**. II, 2767 (1937). — [2]) Oil and Soap **14**, 124 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2767 (1937).

Neue Methoden zur bakteriologischen Kontrolle der Butterfabrikation beschreiben A. A. Rosanow und J. P. Konoplewa[1]). Zur Reduktaseprobe werden zu 5 *ccm* bei 40° geschmolzener Butter 0,5 *ccm* Methylenblaulösung gegeben. Man läßt bei 38—40° stehen und beobachtet die Zeit der Entfärbung. Beträgt sie über 7 Stdn., so sind weniger als 1000000 Mikroben enthalten, liegt sie unter 5 Stdn., so sind über 5000000 Mikroben vorhanden. Zur Bestimmung der Menge und der Aktivität der Milchsäurebakterien durch die „Biosäurezahl" werden 10 *ccm* steriler Magermilch mit 1 *ccm* Butter versetzt und bei 30° stehen gelassen. Nach 18 Stdn. bestimmt man den Säuregrad.

Eine Prüfung der objektiven Methoden zur Beurteilung der Qualität und der Haltbarkeit der Butter hat A. A. Rosanow[2]) vorgenommen. Nach den russischen Einheitsmethoden wird die Katalasezahl wie folgt bestimmt: 2 *g* bei 40° geschmolzene Butter werden mit 50 *ccm* 40° warmem Wasser vermischt und auf 25° gekühlt. Nach Zumischung von 10 *ccm* 3%iger Wasserstoffperoxydlösung läßt man 2 Stdn. bei 25° stehen. Ebenso behandelt man das aufgekochte Butter-Wassergemisch. Nach dem Ansäuern mit 5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure werden beide Proben mit 0,1 n-Permanganat-Lösung auf Schwachrosa titriert. Die Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter beider Proben ergibt die Katalasezahl. Bei einer Katalasezahl von 25 war gesalzene Süßrahmbutter geschmacklich nicht mehr einwandfrei. Die Werte der Katalasezahl sind jedoch Schwankungen unterworfen, so daß diese Zahl zur objektiven Bewertung der Haltbarkeit nicht herangezogen werden kann. — Die Bestimmung der Reduktasezahl nach Konoplewa wird in folgender Weise ausgeführt: Zu 10 *ccm* sterilisiertem Milchserum setzt man 0,5 *ccm* Methylenblaulösung und 5 *ccm* bei 40° geschmolzene Butter. Im Thermostaten bei 38—40° beobachtet man die Entfärbungszeit. Ein strenger Zusammenhang zwischen Geschmacksbewertung und Reduktaseprobe besteht nicht. Jedoch ist eine Entfärbungsdauer von weniger als 5 Stdn. charakteristisch für Butter mit geringer Geschmacksbewertung. Ungesalzene Süßrahmbutter zeigt Werte von 2,45—7,24. Zur Bestimmung der Biosäurezahl werden 10 *ccm* steriles Milchserum mit 1 *ccm* bei 40° geschmolzener Butter vermischt. Nach 18stündigem Stehen bei 30° wird der Säuregrad nach Termer bestimmt (Biosäurezahl). Bei 3—7 Tage alter gesalzener Süßrahmbutter beträgt die Biosäurezahl 39°, bei ungesalzener Butter 77° im Durchschnitt. Eine Beziehung zwischen Biosäurezahl und Geschmack und Geruch der Butter besteht nicht. Zur Bestimmung der Oxydationszahl des Butterplasmas werden 5 *g* Butter mit 40 *ccm* Wasser 5 Min. auf 50° unter Rühren erwärmt. Im Scheidetrichter läßt man erstarren. 5 *ccm* der wäßrigen Abscheidung werden mit Wasser zu 100 *ccm* verdünnt. Hiervon werden 10 *ccm* mit 40 *ccm* Wasser und 10 *ccm* 25%iger Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und mit 10 *ccm* 0,01 n-Permanganatlösung versetzt. Man kocht 10 Min. und

[1]) Milch-Ind. (russ.) **3**, 18 (1936); durch chem. Zentrbl. **108**, I, 3565 (1937). — [2]) Milch-Ind. (russ.) **4**, Nr. 3, S. 15 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3830 (1937).

titriert dann mit Oxalsäure (0,01 n-Lösung) zurück. Die zur Oxydation verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganat-Lösung, multipliziert mit 1,302, ergeben die Oxydationszahl. Zwischen Geschmack und Oxydationszahl besteht keine Beziehung, dagegen nimmt die Haltbarkeit mit zunehmender Oxydationszahl ab. Plasma aus ungesalzener Butter hat höhere Oxydationszahlen als solches aus gesalzener Butter. An Stelle der direkten Bestimmung des Säuregrades des Plasmas der Butter wird die Bestimmung der Acidität (K) aus Gesamtacidität der Butter (K_1). der Acidität des Butterfettes (K_2) und der Plasmamenge nach folgender Gleichung vorgeschlagen:

$K = (100\,K_1 - K_2)/100 - f$. f ist der Fettgehalt der Butter.

Diese Plasmaacidität bringt die Butterqualität besser zum Ausdruck als andere Kennzahlen; allerdings ist diese Beziehung nicht für alle Buttersorten gleichmäßig gültig. Die Neigung der Butter zum Schimmligwerden kann nach S. Knudsen und A. Sörensen unter geringer Abänderung der Methode bestimmt werden.

M. Ethelburg, Leuschen, B. L. Kunerth, M. M. Kramer und W. H. Riddell[1]) haben in Buttersorten die Wirksamkeit von Vitamin A bei Bestimmung mit verschiedenen Methoden nachgeprüft. Die Ergebnisse der im Spektrophotometer gemessenen Antimontrichloridreaktion waren deutlich niedriger als die Befunde im Quarzspektrographen bei 328 $m\mu$. Nach den letzteren Werten enthielt die Milch bzw. die Butter 5 Tage nach dem Kalben $^1/_4$—$^1/_{10}$ des Gehaltes der Butter vom ersten Lactationstag an Vitamin A. Nach 30 Tagen war eine weitere Abnahme festzustellen, die der der Handelsbutter entsprach. Ähnliche Veränderungen zeigten die Carotinkonzentrationen. Die gesamte Wirksamkeit von Vitamin A war häufig höher als die Summe aus Vitamin A und Carotingehalt. — Butter aus Kolostrummilch wies 10—15 A-Einheiten in 1 *g* auf. Bei zwei Kühen betrug die A-Ausscheidung in der Milch des ersten Lactationstages 60000 bzw. 90000 A-Einheiten.

Die spektrophotometrische Untersuchung einer Probe Handelsbutter auf Vitamin A- und Carotingehalt liefert nach B. L. Kunerth und M. E. Leuschen[2]) für 1 *g* Butterfett 18 internationale Einheiten. $^1/_5$ davon lag als Carotin, $^4/_5$ als Vitamin A vor.

Zum Nachweis von Gelatine in Käse empfiehlt Th. von Fellenberg[3]) folgende Methode: Zunächst bestimmt man das Protein im Käse, indem man 0,1 *g* Käse mit 2 *ccm* konz. Schwefelsäure und einer Messerspitze eines Gemisches von 2 *g* Selen, 10 *g* krystallisiertem Kupfersulfat und 90 *g* Kaliumsulfat verbrennt. Die Verbrennung ist nach 10 Min. beendet. Man setzt dann 20 *ccm* Wasser zu, macht alkalisch und destilliert nach Zusatz von Siedesteinchen in 5 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit zu stoßen beginnt. 5 *g* Käse werden dann in einer Porzellanschale mit 0,25 × p *ccm* Kupfersulfatlösung (10 *g* krystallisiertes Salz zu

[1]) Journ. Nutrit. **14**, 247 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4060 (1937). — [2]) Trans. Kansas Acad. Science **39**, 191 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4259 (1937). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **29**, 10 (1938).

100 *ccm*) gründlich verrieben unter Zusatz von so viel Wasser, daß sich mit dem Wasser des Kupfersulfates und des Käses (zusammen 1,25 *ccm*) 25 *ccm* ergeben. Man erwärmt dann in einem Becherglas auf 50° und gießt in die Reibschale zurück, um Käsereste aufzunehmen. Dann wird nochmals auf 50° erwärmt und schließlich durch ein Faltenfilter filtriert. Man kühlt das Filtrat, das höchstens eine leichte, durch Fett-Tröpfchen verursachte Trübung zeigen darf, ab, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und schüttelt kräftig. Sobald das Kupfersulfid gut ausgeflockt ist, wird filtriert. Sollte die Ausflockung schlecht erfolgen, so setzt man auf 10 *ccm* Flüssigkeit 0,5—1 *g* Kochsalz zu. Das Filtrat versetzt man tropfenweise mit Tanninlösung (2%ig). Ein entstehender Niederschlag zeigt Gelatine an. Um sich ein Urteil über die Gelatinemenge zu bilden, fällt man einen gemessenen Anteil des Filtrats mit überschüssiger Tanninlösung und zentrifugiert bei großen Niederschlägen nach einigen Minuten, bei geringen Mengen nach einigen Stunden (gegebenenfalls nach Schütteln mit Kieselgur). Der Niederschlag wird mit etwa 5 *ccm* aufgeschwemmt, nochmals zentrifugiert und nach Kjeldahl verbrannt. Bei Gelatinegehalten von 0,2% findet man nur 10%, bei Gehalten von 0,5% etwa 25% und bei Mengen von 1% etwa 40% der vorhandenen Gelatinegehalte. — Die Reaktion von Jaffé-Folin, welche auch durch hydrolysierte Gelatine hervorgerufen wird, tritt auch bei Caseinabbauprodukten ein.

Zur Betriebskontrolle des Fettgehaltes im Käse empfiehlt J. Pien[1]) stets Verreibung mit Sand und Extraktion mit Äther. Da, wo ein Fehler von ±2% zulässig ist, kann das Gerbersche Verfahren Anwendung finden; nur bei Fettgehalten unter 2% in der Trockenmasse ist diese Methode durch die Sandmethode zu kontrollieren.

Zur Wassergehaltsbestimmung von Schmelzkäse bei der Betriebskontrolle bemerkt A. Köster[2]), daß ohne Bedenken bei 130° getrocknet werden kann, wenn die Temperatur gleichmäßig ist. Die relative Luftfeuchtigkeit ist im Trockenraum möglichst niedrig zu halten und der entstehende Wasserdampf durch genügenden Luftstrom aus dem Trockenraum zu entfernen.

Eine vergleichende Untersuchung über die Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes von Cheddarkäse hat I. A. Gould[3]) angestellt. Der Verfasser bespricht zunächst die sogenannte Olivenölmethode. Bei ihr werden 5 *g* Substanz unter Zugabe von 20 *ccm* Olivenöl in einem doppelwandigen Kupferbecher auf 140—150° erhitzt. Zur Vermeidung des Spratzens infolge Ankleben des Käses gibt man kleine Mengen Kochsalz zum Öl. Sand verhindert das Spratzen nicht. Die Methode ist in nur 20 Min. durchgeführt.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Reifungsgrades von Käse beschreibt M. K. Schilowitsch[4]). Die Methode beruht auf

[1]) Lait **17**, 569 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1473 (1937). [2]) Deutsche Molkerei-Ztg. **58**, 503 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1473 (1937). — [3]) Journ. Dairy Science **20**, 625 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1031 (1938). — [4]) Milch-Ind. (russ.) **4**, Nr. 3, 19 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3974 (1937).

der Untersuchung der Puffereigenschaften des in Wasser löslichen Teiles. Die Puffereigenschaften ändern sich besonders stark im p_H-Gebiet 8—10. Nach dem Verfasser werden 7—8 *g* Käse angewendet, aus denen man 5 *g* Käse ausschneidet und mit 45 *ccm* Wasser zerreibt. 10 *ccm* vom Filtrat werden gegen Phenolphthalein und 10 *ccm* gegen Thymolphthalein mittels 0,1 n-Lauge titriert. Die Differenz beider Titrationen gibt den Pufferungsindex von 1 *g* Käse an. Er betrug nach einmonatiger Reifung 0,33, nach 5—5½ Monaten 0,99.

Zur Fettbestimmung im Casein empfiehlt D. Byrylow[1]) folgende Methode: 4 *g* Casein löst man durch Erwärmen in 10 *ccm* Schwefelsäure (D 1.82). Die Lösung spült man in ein Butyrometer, indem man mit 8—9 *ccm* Wasser unter Zusatz von 1 *ccm* Amylalkohol nachwäscht. Dann wird zentrifugiert (10 Min.) und im Wasserbad 5 Min. auf 65° erwärmt. Das Zentrifugieren wird nochmals 15 Min. lang wiederholt. Nach 10 Min. langem Erhitzen auf 65° wird der Fettgehalt abgelesen.

Einige Änderungen in der Methodik zur Bestimmung der Acidität und des Fettgehaltes im technischen Casein schlägt A. J. Dudenkow[2]) vor. Zur Aciditätsbestimmung werden 2,5 *g* Casein 4—5 Stdn. mit 50 *ccm* Wasser bei Zimmertemperatur und dann 30 Min. bei 45° behandelt. Nach Zusatz von weiteren 50 *ccm* Wasser wird filtriert. 50 *ccm* Filtrat werden dann mittels 0,1 n-Lauge titriert. — Zur Fettbestimmung wird einmal 10 Min. und dann 15 Min. zentrifugiert, wobei man die zu verwendenden Butyrometer zwischen zwei Zentrifugierungen erwärmt. Da sich hierbei ein Fettpfropfen bildet, schüttelt man vor dem zweiten Zentrifugieren. Es genügt, das erste Mal 6 Min. und das zweite Mal 9 Min. zu schleudern. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Mineralölprodukte. Zusammenhänge zwischen analytischen Daten und der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen hat M. Marder[3]) aufgedeckt. Es wird zunächst nachgewiesen, daß die Dichten von Kraftstoffen gleicher Siedekennziffer (KZ) in einer kurvenmäßig dargelegten Beziehung zu der Cetenzahl (CZ) stehen, und zwar nimmt CZ mit abnehmender Dichte zu. Hingegen steht die Dichte zu einer Reihe von analytischen Daten (Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt, Kohlenstoff-Wasserstoffverhältnis, Heizwert) von Mineralölen in so ausgeprägter Beziehung (siehe das nachfolgende Referat), daß sie zu einer einfachen Bestimmung der genannten Daten benutzt werden kann. Aus diesen Verhältnissen kann man folgern, daß auch die analytischen Daten

[1]) Milch-Ind. (russ.) **4**, Nr. 4, S. 12 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1030 (1938). — [2]) Milch-Ind. (russ.) **4**, Nr. 2, S. 23 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3830 (1937). — [3]) Angew. Chem. **50**, 147 (1937).

zur Cetenzahl der Kraftstoffe in Beziehung stehen. Ein solcher Zusammenhang ergibt sich zunächst zwischen dem Wasserstoffgehalt und CZ, wobei man allerdings alle Kraftstoffe auf eine einheitliche KZ beziehen muß. Diese Bedingung wird durch Anwendung folgender Gleichung erfüllt: $CZ_{290} = CZ - 0{,}3\,(290 - KZ)$, wobei CZ_{290} die Cetenzahl bedeutet, die der Kraftstoff haben würde, wenn er die KZ 290 hätte. Es wird gezeigt, daß die CZ für Kraftstoffe gleicher KZ mit dem Wasserstoffgehalt wächst. Während jedoch zwischen Kohlenstoffgehalt und CZ keine eindeutige Beziehung feststellbar ist, besteht zwischen dem Kohlenstoff-Wasserstoffverhältnis und CZ von Kraftstoffen gleicher KZ insofern eine offensichtliche Abhängigkeit, als beide Werte sich umgekehrt zueinander ändern. Schließlich wird noch festgestellt, daß auch zwischen dem Heizwert und der CZ von Kraftstoffen gleicher KZ an sich Beziehungen vorhanden sind, die aber deshalb nicht zur Ermittlung der Zündwilligkeit herangezogen werden können, weil die Heizwertbestimmungen für den vorliegenden Zweck zu ungenau sind. Von den beschriebenen Methoden eignet sich die Dichte-Cetenzahl-Beziehung am besten zur Bestimmung der Cetenzahl.

Eine weitere Arbeit von M. Marder[1]) betrifft die Zusammenhänge analytischer Daten von Mineralölen mit dem Ergebnis aräometrischer Messungen. Es wird an Hand umfangreicher Meßergebnisse nachgewiesen, daß auf Grund neu aufgestellter Beziehungen zur Dichte mehrere analytische Daten von Rohölen, Diesel-, Traktoren-, Heiz- und Leuchtölen, sowie der Wasserstoffgehalt und das Kohlenstoff-Wasserstoffverhältnis unmittelbar mit Aräometern gemessen werden können. Ebenfalls können mit Hilfe von Aräometern Kohlenstoffgehalt, Heizwerte und Zündwilligkeit unter Verwendung von Berichtigungswerten bestimmt werden. Die oberen und unteren Heizwerte je 1 *kg* von über 100 Ölen wurden in einem Diagramm gegen die zugehörigen Dichten aufgetragen, wobei für den Schwefelgehalt der Öle ein Berichtigungswert von 70 kcal *kg* für je 1% Schwefel in Abzug gebracht wurde. Trotz der durchschnittlich guten Übereinstimmung zwischen gemessenen und errechneten Heizwerten (Abweichung ± 40 kcal) traten bei einigen, besonders bei stark wasser- oder aschehaltigen Ölen doch höhere Unterschiede auf. Der Verfasser untersuchte daher eine größere Anzahl Öle verschiedenster Herkunft und Herstellungsweise, um festzustellen, ob und wann mit größeren Unterschieden zwischen den in der calorimetrischen Bombe gemessenen und den mit Hilfe der Dichtebeziehung ermittelten Heizwerten zu rechnen ist, und fand dabei eine gute Übereinstimmung: der mittlere Unterschied zwischen Rechnung und Messung betrug ± 35 kcal. Mit einem geringeren Unterschied war nicht zu rechnen, da die technische Heizwertbestimmung in der Mahlerschen Bombe nur mit einer Genauigkeit von ± 30 kcal *kg* arbeitet.

Ein einziges, durch Druckwärmespaltung nach dem Dubbsverfahren gewonnenes Öl zeigte eine wesentliche Abweichung des errechneten Heiz-

[1]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer 12, 1061, 1087 (1936).

wertes vom praktisch gemessenen Heizwert; man findet aber auch hier wieder eine gute Übereinstimmung, wenn man die Heizwerte dieses Spaltöles aus der für Braunkohlenöle aufgestellten Dichtebeziehung errechnet. Der Verfasser nimmt an, daß die Übereinstimmung zwischen Braunkohlen- und Spaltöl vielleicht auf die nahezu gleiche thermische Beanspruchung der Öle bei der Herstellung zurückzuführen ist. Da alle Öle, mit Ausnahme eines durch Druckwärmespaltung gewonnenen Öles, unabhängig von ihrer Herkunft die aufgestellten Heizwert-Dichtebeziehungen erfüllen, kann man die Heizwerte somit unmittelbar mit Aräometern messen, indem man die Dichteskalen der Aräometer durch entsprechende Heizwertskalen ersetzt. Durch Abzug von 70 kcal für je 1% Schwefel im Öl vom aräometrisch ermittelten Heizwert erhält man den wirklichen Heizwert. Der Verfasser spricht der neuen Bestimmungsweise eine besondere Bedeutung für die Kraftstoffe herstellende Industrie zu. Da nämlich die zur Herstellung von Dieselölen verwendeten Rohstoffe in den einzelnen Betrieben stets dieselben sind, ist der Schwefelgehalt der aus demselben Rohstoff erzeugten Öle durch eine einmalige Messung festgelegt, d. h. die mit der Spindel ermittelten Heizwerte sind durch einen konstanten Wert zu berichtigen; ja man ist in der Lage, den Heizwert der Mineralöle unmittelbar während des Herstellungsganges auf einen bestimmten gewünschten Wert einzustellen.

Der Wasserstoffgehalt von Erdölen und ihren Destillaten kann unmittelbar mit Aräometern gemessen werden, wie in der Originalarbeit in einem Diagramm gezeigt wird, in dem der gemessene Wasserstoffgehalt gegen die Dichte der zugehörigen Öle aufgetragen ist. Der durchschnittliche Unterschied zwischen Rechnung und Messung beträgt bei allen Ölen $\pm 0{,}21\%$, was praktisch dem bei der Elementaranalyse zulässigen Fehler von $\pm 0{,}2\%$ entspricht. Auch hier bilden wieder die durch Druckwärmespaltung gewonnenen Öle eine Ausnahme. Sie weisen einen wesentlich geringeren Wasserstoffgehalt auf als die Wasserstoff-Dichtebeziehung für Erdöle fordert. Der Wasserstoffgehalt solcher Öle ist aber ebenso wie der Heizwert aus den für Braunkohlenöle geltenden Dichtebeziehungen errechenbar. Der Kohlenstoffgehalt weist eine für alle Öle gültige Beziehung zur Dichte nicht auf. Auf Grund der Tatsache, daß sich die Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff in Gew.-% in jedem Öl zu 100 ergänzen und daß der Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff praktisch vernachlässigt werden kann, gelangt man dennoch zu einer Beziehung, die zur aräometrischen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Mineralölen verwendet werden kann. Man trägt die Summe der Gehalte an Kohlenstoff und Schwefel gegen die Dichte der Öle auf und erhält so eine gute Abhängigkeit. Zur Beurteilung der Öle muß der Schwefelgehalt bekannt sein, und so ergibt die Differenz zwischen der aräometrisch ermittelten Summe des Kohlenstoff- und Schwefelgehaltes und dem analytisch gemessenen Schwefelgehalt den Anteil des Kohlenstoffs im Öl. Das Kohlenstoff-Wasserstoffverhältnis eines Mineralöles, das in erster Linie durch den Wasserstoff festgelegt ist, steht, wie zu erwarten war, in einem eindeutigen Verhältnis zur Dichte.

Für die Salzbestimmung in Erdöl hat E. Katz[1]) folgende Vorschrift empfohlen. 20 *g* des Rohöls werden nach Zugabe von 2 Tropfen Deemulgator etwa 10 Min. lang bei 60—70° geschüttelt; daraufhin setzt man 30 *ccm* Benzin (D 0,77—0,78) und 50 *ccm* destilliertes Wasser zu und erwärmt weitere 5 Min. auf 60—70° unter Schütteln. In 2—20 *ccm* der wäßrigen Schicht wird der Gehalt an Chlor-Ionen volumetrisch mit eingestellter Silbernitratlösung bestimmt.

Ein Nomogramm zur Berechnung der kritischen Temperaturen von Erdölen hat D. S. Davis[2]) aufgestellt. Es wird die empirische Gleichung

$$t_c = 180 + 1{,}75a - 0{,}00088a^2$$

zugrunde gelegt; in dieser bedeuten $a = (t_b + 100)\,S$, t_c die kritische Temperatur des Erdöls in ° F, t_b den 50%-Siedepunkt und S das spezifische Gewicht bei 60° F.

Für die Bestimmung des Aschegehaltes in Mineralölen nach der Methode der vorhergehenden Abdestillation der leichten Fraktionen im Vakuum haben P. S. Panjutin und W. N. Tischkowa[3]) folgende Verfahrensweise empfohlen. 30 *g* des Öls werden unter einem Absolutdruck von 1,5—5 *mm* Hg in einem 100 *ccm* fassenden Rundkolben zu etwa 70—90% je nach der Art des Mineralöls abdestilliert. Der im Kolben verbliebene Rückstand wird in 5 *ccm* Benzol gelöst, die Lösung in einen 20—25 *ccm* fassenden Porzellantiegel übergeführt und der Kolben mit Benzol nachgespült; das Lösungsmittel wird verdampft, der Rückstand verascht und gewogen. Ebenso ist es möglich, von dem Destillationsrückstand im Kolben nach dessen Wägung 2—3 *g* abzuteilen und zu veraschen.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Brennstoffen hat sich das Office Central de Chauffe Rationelle[4]) ein Untersuchungsgerät folgender Art schützen lassen. Unter einer Glocke aus feuerfestem Glas wird die Brennstoffprobe in einem Tiegel im Luftstrom erhitzt. Die nach oben abgesaugten Dämpfe durchstreichen ein mittels elektrischen Stroms auf Rotglut gehaltenes Drahtnetzgewebe, an dem die Schwefelverbindungen zu Schwefeldioxyd verbrannt werden. Daraufhin werden die Abgase in einem Zehnkugelrohr mittels einer geeigneten Absorptionslösung ausgewaschen: die gebildete Schwefelsäure wird titrimetrisch oder gravimetrisch bestimmt.

Für die colorimetrische Unterscheidung der Hellöle und Erdölharze läßt sich nach R. Koetschau[5]) das Bleicherdeverfahren zur Untersuchung von frischen oder gebrauchten Mineralschmierölen durch Bestimmung absoluter Farbwerte wirksam ergänzen. Hierüber wurden vom Vortragenden auf der Sondertagung der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des V D Ch. in Berlin am

[1]) Przemysl naftowy **12**, 9 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2912 (1937). — [2]) Chemist-Analyst **25**, 55 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3254 (1937). — [3]) Petrol.-Ind. (russ.) 1936, Nr. 8, S. 54; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1857 (1937). — [4]) F. P. 800 930; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3582 (1937). — [5]) Angew. Chem. **50**, 625 (1937).

19. März 1937 vorläufige Mitteilungen gemacht. Diese knüpfen an die Untersuchungen über Extinktionskoeffizienten von Mineralschmierölen an, welche die Grundlage für die Einführung absoluter Farbwerte in die Mineralölanalyse nach den Gesichtspunkten der Farbtiefe sowie des Farbtyps bilden[1]). Durch übermäßige adsorptive Bleichung von Schmierölen in Petroläther- oder Normalbenzinlösung erhält man „Hellöle" mit sehr niedrigen Extinktionskoeffizienten und sehr steilen Farbtyptangenten. Die aus der Bleicherde extrahierbaren, spezifisch schweren „Erdölharze" und „Asphaltharze" sind sehr dunkel (rot bis braun in der Durchsicht) gefärbt, so daß Konzentrationsbestimmungen durch Ermittlung der Quotienten der Extinktion bereits bei schwach gealterten Schmierölen brauchbare Hinweise auf den Alterungsgrad geben.

Zur Kennzeichnung dieser colorimetrischen Methode wurde die stufenweise adsorptive Bleichung eines Spindelöldestillates bis zur Hellölbildung nach den beiden Richtungen der Veränderung der Farbtiefe und des Farbtyps im Pulfrich-Photometer vorzugsweise im blauen Spektralgebiet verfolgt. Ferner wurde der Einfluß hochaktiver Bleicherde auf die Farbkurven eines pennsylvanischen Neutralöls untersucht. Schließlich wurde der Alterungsgrad einer Anzahl Getriebeöle nach der Bleicherdemethode ermittelt und colorimetrisch bestimmt.

Das Pulfrich-Photometer zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten und ihrer Logarithmen sollte als Hilfsmittel für die Mineralölanalyse allgemeinere Anwendung finden. Bei vielen technischen Verfahren der Erdölindustrie treten Farbänderungen auf, deren Messung wertvolle Aufschlüsse, vor allem als Vergleichswerte, ergibt.

Für die elektrometrische Säuretitration dunkelgefärbter Erdölprodukte haben J. I. Fogelsson und N. W. Kalmykowa[2]) als Lösungsmittel ein Gemisch gleicher Raumteile von Benzol und von mit Lithiumchlorid gesättigtem Butyl- oder Amylalkohol verwendet.

Bei der Beurteilung von Schmierölen für Kraftwagenmotoren sind hinsichtlich des Startens nach F. Chierer[3]) folgende Untersuchungen von maßgeblicher Bedeutung: Bestimmung des Fließbeginns, der Temperatur, bei der das Öl die Viscosität 280° E besitzt und der Penetration, ermittelt bei Temperaturen nahe des Stockpunktes.

Für die Prüfung der Schmieröle von Autotraktoren haben J. G. Ssemenido, B. B. Krol und W. P. Nikolskaja[4]) darauf hingewiesen, daß die Öle, vor allem im Augenblick der Zündung, Überhitzungen bis 350—400° unterworfen werden. In diesem Temperaturbereich gehen andere Oxydationsvorgänge vonstatten als während der üblichen Alterungsprüfung der Öle bei 200—250°. Es wird daher vorgeschlagen, die Alterungsprüfung durch einstündiges Erhitzen der Ölprobe bei 400° vorzunehmen.

[1]) Brennstoffchemie **15**, 441 (1934); vgl. auch diese Ztschrft. **112**, 228 (1938). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 947 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1857 (1937). — [3]) Przemysl naftowy **11**, 567 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3749 (1937). — [4]) Petrol.-Ind. (russ.) 1936, Nr. 12, S. 36; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 505 (1937).

Die laboratoriumsmäßige Prüfungsmöglichkeit von Schmierölen auf ihre Neigung zum Kolbenringverkleben hat M. Richter[1]) in einem Vortrag erörtert. Bei Versuchen über den Vorgang des Kolbenringverklebens konnte festgestellt werden, daß eine rückläufige Bewegung des Öles aus dem Verbrennungsraum stattfindet und daß eine oxydative Verkokung des nichtverdampften, unverbrannten Öles in dem Verbrennungsraum vor sich geht. Eine weitere Oxydation in den Ringnuten wird auf Grund der Untersuchungen für nicht sehr wahrscheinlich gehalten. Es ist anzunehmen, daß die kleinsten Unebenheiten in den Nuten gewissermaßen den Kern für Ansammlungen von asphaltischen Körpern und ausgeschiedenen Polymerisationsprodukten des hochgeschobenen und rückläufigen Öles bilden.

Da die Konzentration der gebildeten Alterungsstoffe in stärkstem Maße von der Flüchtigkeit abhängig ist, muß bei der laboratoriumsmäßigen Alterung der Schmieröle die Flüchtigkeit berücksichtigt werden, wenn ein brauchbarer Vergleich mit motorischen Ergebnissen erzielt werden soll.

Es wird ferner ein Alterungsverfahren beschrieben, das unter Einbeziehung der Flüchtigkeit bei einfacher apparativer Gestaltung, geringer Einwage und kurzer Zeitdauer in verschiedenen Temperaturstufen die Messung der relativen Flüchtigkeit und Oxydationsneigung gestattet. Nähere Angaben über die Art der Durchführung der Methode wurden jedoch nicht gemacht; es wird nur mitgeteilt, daß die Alterung bei 275° durchgeführt wird.

Vergleichende Prüfungen des Fließvermögens von Ölen bei niedrigen Temperaturen nach der tschechoslowakischen Einheitsmethode und mit dem Gerät von Vogel-Ossag hat A. Balada[2]) vorgenommen und dabei auf einige Ungenauigkeiten der ersteren Methode aufmerksam gemacht. Für die Grenzen des Fließvermögens von 12—40 *mm* wird eine empirisch gefundene Gleichung für die Beziehung zwischen den Ergebnissen beider Methoden mitgeteilt.

Für die Bestimmung der Klebrigkeit von Schmiermitteln und damit indirekt der Schmiereignung hat A. K. Tschertawskich[3]) folgende Verfahrensweise angewendet: Es wird die Kraft gemessen, die erforderlich ist, um von einem feststehenden Metallstück innerhalb des Schmiermittels ein geschliffenes Metallstück von bestimmter Berührungsfläche abzuziehen. Das gleitende Metallstück ist über eine Rolle mit einem Gegengewicht verbunden und betätigt dabei einen auf einer Skala gleitenden Zeiger, der eine unmittelbare Ablesung ermöglicht. Auf diese Weise wurde beispielsweise der Einfluß eines Zusatzes wechselnder Mengen von Stearinsäure auf die Schmierfähigkeit von Petroleum nachgewiesen.

Eine Mikromethode zur Bestimmung der Viscosität von

[1]) Angew. Chem. **50**, 624 (1937). — [2]) Chem. Obzor **11**, 25 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2068 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1007 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2511 (1937).

Leuchtölen hat H. Levin[1]) beschrieben. Hierbei sind nur wenige Milligramme Öl erforderlich; das Prinzip der Methode beruht auf der Beobachtung des Hochsteigens der Probe in einer engen, senkrecht angeordneten Capillare, das direkt proportional der absoluten Viscosität des Öls ist. Ein weites Reagensglas, das mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist, befindet sich in einem Metallblock-Thermostaten mit seitlichen Beobachtungsfenstern. Das Reagensrohr enthält ein Thermometer; durch die mittlere Bohrung wird ein Draht durchgeführt, dessen unteres Ende ein Schälchen trägt, in dem sich das Öl befindet. Durch die dritte Bohrung wird eine Glascapillare von 1 *mm* lichter Weite und 5 *mm* Dicke nach unten geschoben, die direkt in das Schälchen eintaucht. Die Capillare enthält im Abstand von 25 und 31 *mm*, vom unteren Ende an gerechnet, zwei Marken. Die Zeit, die das Öl zwischen diesen Meßpunkten zum Hochsteigen benötigt, ist der absoluten Viscosität des Öls direkt proportional.

Einen zusammenfassenden Überblick über die gegenwärtig geltenden und anzustrebenden deutschen Vereinbarungen für die Bewertung von Isolierölen hat kürzlich A. Baader[2]) gegeben. Von Anfang an wurde bei der Aufstellung der Richtlinien auf eine richtige Probenahme besonderer Wert gelegt. Die Durchschnittsproben dienen dabei zur Durchführung der allgemeinen Untersuchungen, die Bodenproben zur Ermittlung abgesetzter Verunreinigungen, wieWasser, fester Fremdkörper, Ölruß und ausgefällter Ölalterungsstoffe. Einzelheiten über die bei der Probenahme anzuwendenden Hilfsmittel und Handgriffe sind im DIN-Normblatt 3651 zusammengestellt.

Die Isolieröle werden in drei Gruppen unterteilt: Normalöle werden in Geräten verwendet, die der Kälte nicht ausgesetzt sind; Kälteöle unterliegen wenigstens zeitweise auch dem Einfluß der Kälte; Öle für ölarme Schalter müssen kältebeständig sein und dabei gleichzeitig in engen Kanälen rasch bewegt werden können.

Die qualitativen Vorprüfungen erstrecken sich zunächst auf die Feststellung des Aussehens, des Geruches, der chemischen Reaktion, der Fremdstoffe, des Wassers, des Ölrußes und der in Normalbenzin unlöslichen Anteile. Die physikalischen Messungen umfassen das spezifische Gewicht, die Zähigkeit, den Stockpunkt, den Trübungspunkt, den Flammpunkt und die Durchschlagsfestigkeit. Die chemischen Messungen erstrecken sich auf die Alterungsbeständigkeit, den Gehalt an sauren und verseifbaren Anteilen und den Aschegehalt.

Für die einzelnen Anforderungen, die an die Isolieröle gestellt werden, teilt der Verfasser in der Originalarbeit bewährte Methoden mit; es werden ferner jeweils besonders zu beachtende Hinweise gegeben.

Auf neue Möglichkeiten zur Raffination von Mineralölen mit Lösungsmitteln und damit gleichzeitig zu deren Trennung in ihre verschiedenen Stoffklassen haben H. Steinbrecher und H. Kühne[3])

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 147 (1937). — [2]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **12**, 1009, 1093 (1936). — [3]) Angew. Chem. **50**, 233 (1937).

aufmerksam gemacht. Für die Zerlegung bzw. Raffination von Rohölen wurden von den Verfassern verschiedene organische Lösungsmittel untersucht. Diese Lösungsmittel führen, entweder jedes für sich oder in verschiedenen Kombinationen oder auch in Verbindung mit schwefliger Säure, zur Abtrennung bestimmter Stoffgemische. Von gewissen organischen Säuren werden z. B. Braunkohlenteer-Rohöle genau so wie von Natronlauge entkreosotiert und gleichzeitig auch von leicht verharzenden ungesättigten Stoffen sowie von Basen befreit; fast ebenso wirken Glykole und Polyglykole. Aus den so vorraffinierten Ölen werden Aromaten und Cycloolefine von bestimmten Cyaniden, Glykolestern und vor allem von Hydrinen gelöst, während aromatische Alkohole außerdem noch Naphthene aufnehmen und nur die paraffinischen Bestandteile zurücklassen.

Einzelheiten über die Eignung der verschiedenen Lösungsmittel werden jedoch nicht mitgeteilt, so daß die Arbeit zunächst nur beschränktes Interesse für den Analytiker bieten kann. H. Brückner.

Für die Bestimmung der Aktivität von Katalysatoren bei der Oxydation von Schwefeldioxyd zu Trioxyd haben G. K. Boresskow, M. A. Guminskaja und W. P. Plegunow[1]) eine Apparatur beschrieben, bei der die Reaktionstemperatur sowie die Schwefeldioxydkonzentration des Gases beliebig verändert werden kann. H. Brückner.

Die thermische Analyse zur Charakterisierung von Eisenerzen haben W. A. Isbekow und K. J. Skartschenko[2]) angewendet. Es ergab sich daß die vier verschiedenen Eisenoxydhydratmineralien Hydrohämatit, Goethit, Limonit und Xanthosiderit verschiedenartige Entwässerungskurven erhalten lassen. Durch Aufnahme der Temperatur-Zeitkurven ist es daher möglich, unbekannte Eisenerze auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen und Schlüsse hinsichtlich des annähernden mengenmäßigen Anteils der einzelnen Hydrate zu ziehen. H. Brückner.

Bestimmungen der absoluten Viscosität von flüssigem Zinn hat A. J. Lewis[3]) nach der Capillarmethode von Poiseuille durch Messung der Durchflußzeit eines bestimmten Volumens bei verschiedenen Drucken und bei 235 –330° durchgeführt. Die erhaltenen Werte stimmen mit verschiedenen Literaturangaben gut überein. H. Brückner.

Eine Übersicht über die bei der Fluorgewinnung zweckmäßigen Betriebsanalysen und über die Art ihrer Durchführung hat J. N. Tananajew[4]) gegeben. Die ausgearbeitete Methode beruht auf einer Destillation des Fluors als Kieselfluorwasserstoffsäure in Gegenwart von überschüssiger Kieselsäure und Schwefelsäure in eine mit Kaliumchloridlösung beschickte Vorlage, worauf das gebildete Kaliumsilicofluorid abfiltriert und mit

---

[1]) Ukrain. chem. Journ. **10**, 446 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4781 (1936). [2]) Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. (russ.) **2**, 31 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4187 (1936). [3]) Proceed. physic. Soc. **48**, 102 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3524 (1936). [4]) Arb. VI. allruss. Mendelejew-Congr. 1932 theoret. angew. Chem. **2**, 368 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3572 (1936).

Baritwasser gegen Phenolrot als Indikator titriert wird. Das gesamte Gerät kann aus Glas gefertigt sein. Die Dauer einer Bestimmung beträgt etwa 1,5—2 Stdn.

In Gegenwart von amorpher Kieselsäure wird diese zuvor durch Kochen mit Natronlauge entfernt; die weitere Aufarbeitung des Rückstandes erfolgt wie oben angegeben. H. Brückner.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Untersuchung von Proteinen. Zur Bestimmung des Methionins[1]) in Proteinen beschreibt H. D. Baernstein[2]) eine neue Methode. Diese beruht auf der Entmethylierung des Methionins durch Jodwasserstoffsäure unter Oxydation des entstehenden Homocysteins mit Natriumtetrathionat. Gleichzeitig vorhandenes Cystein muß vorher durch Oxydation mit Jod bestimmt werden; das freie Jod wird durch Kaliumhypophosphit beseitigt. Die Methode gibt einwandfreie Werte, wenn weder Äther noch Alkohol oder Fett vorhanden ist und das Protein beim Trocknen nicht zu hoch erhitzt worden ist. Glucose und andere Kohlenhydrate stören die Reaktion nicht.

Zur Bestimmung des Schwefels in Proteinen benutzt H. D. Baernstein[3]) zur Hydrolyse Jodwasserstoffsäure an Stelle von Salzsäure. Dadurch erreicht er sowohl eine schnellere Hydrolyse als auch eine Beseitigung von Humin- und Kohlenhydratresten sowie eine Reduktion von Cystein, die Bildung von Thiolacton aus Methionin und die Reduktion von Sulfaten. Außerdem genügt in diesem Fall eine einmalige Hydrolyse, während bei der Verwendung von Salzsäure eine solche 2mal durchgeführt werden muß. Als Standardlösung verwendet Baernstein eine 0,02 n-Kaliumbijodatlösung.

Zur Bestimmung von Proteinen in Lösungen gibt Marjorie Bick[4]) ein Verfahren an, welches sich auch zu Serienuntersuchungen eignet. Man verdünnt 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung mit 30 *ccm* Wasser, setzt 0,5 *ccm* wäßrige 40%ige Formalinlösung und 0,2 *ccm* gesättigte Ammoniumsulfatlösung hinzu und erhitzt $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad. Den Niederschlag sammelt man auf einem Goochfilter, wäscht ihn erst mit 300 *ccm* Wasser und dann mit Alkohol nach, trocknet und wägt ihn. Diese Arbeitsweise hat sich bei Lösungen der Proteine nach den ausgeführten Versuchen besser bewährt als die Bestimmung nach Kjeldahl in Gegenwart von Ammoniumsulfat oder die Hitzekoagulation nach Hopkins. W. Dehio.

[1]) Methionin ist eine α-Amino-γ-methylthiobuttersäure. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **115**, 25 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 673 (1937). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **115**, 33 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 673 (1937). — [4]) Austral. Journ. exp. Biol. med. Science **14**, 305 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2641 (1937).

Die potentiometrische Ferromolybdän-Analyse.

Von

H. Brintzinger und B. Rost.

[Eingegangen am 15. November 1938.]

Die Bestimmung des Molybdängehalts von Ferromolybdän wird in der Praxis nach verschiedenen Vorschriften meist gewichtsanalytisch ausgeführt.

Nach einer der gebräuchlichen Methoden[1]) wird feingepulvertes Ferromolybdän in Salpetersäure gelöst; ein hierbei etwa verbleibender Rückstand muß mit Natrium-Kaliumcarbonat aufgeschlossen und der wäßrige Auszug der erhaltenen Schmelze der salpetersauren Lösung zugefügt werden. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure wird hierauf die Salpetersäure aus der Lösung entfernt. Die so erhaltene schwefelsaure Lösung wird zur Ausfällung von Eisen^{III}-hydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Mangan^{IV}-oxydhydrat mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Wärme wird abgekühlt, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Maß aufgefüllt, ein Teil der Lösung durch ein trockenes Filter gegeben und eine bestimmte Menge der filtrierten Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Dunkelrotfärbung in der Wärme gesättigt. Durch Versetzen dieser Ammoniumsulfomolybdatlösung mit verdünnter Schwefelsäure wird Molybdän^{VI}-sulfid gefällt, das — nach mehrstündigem Stehen in der Wärme — filtriert, ausgewaschen, getrocknet und schließlich durch vorsichtiges Erhitzen im Tiegel in Molybdän^{VI}-oxyd übergeführt wird, das nunmehr gewogen wird.

Nach einem anderen, häufig angewendeten Verfahren schließt man das Ferromolybdän mit Natriumperoxyd im Eisentiegel auf, laugt die Schmelze im Becherglas mit Wasser aus, versetzt nochmals mit etwas Natriumperoxyd und kocht einige Zeit. Die Lösung wird nun in einem Meßkolben entsprechender Größe zur Marke aufgefüllt, ein Teil der Lösung durch ein trockenes Filter filtriert und eine abgemessene Menge dieser filtrierten Lösung zur Molybdänbestimmung angewendet. Um eine etwa vorhandene, wenn auch sehr geringe Menge von Chromat zu entfernen, wird die Lösung mit Salzsäure im Überschuß und einer geringen Menge Alkohol versetzt. In der Hitze wird das Chromat zu Chrom^{III}-Ion reduziert und der Alkohol sowie der entstandene Aldehyd verkocht. Nun wird die Lösung zur Fällung von Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd usw. mit Ammoniak und etwas Ammoniumchlorid versetzt, aufgekocht und mehrere Stunden stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wird essigsauer gemacht und zur Pufferung mit etwa 10 *g* Ammoniumacetat versetzt. Hierauf wird in der Siedehitze mit Bleiacetat titriert, und zwar so, daß zum Schluß (gegen frisch bereitete Tanninlösung getüpfelt) etwa 1 *ccm* Überschuß von Bleiacetat vorhanden ist. Die Fällung wird nun noch 5 Min. gekocht und anschließend mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen gelassen. Dann wird die klare Lösung ab-

[1]) Mitt. Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Stahl und Eisen **40**, 858 (1920).

filtriert, der Niederschlag mit heißem ammoniumacetathaltigen Wasser mehrmals dekantiert, aufs Filter gebracht und bis zur Entfernung des überschüssigen Bleiacetats weiter gewaschen. Zum Schluß wird das Bleimolybdat geglüht und gewogen.

Die kurze Beschreibung der beiden Verfahren zeigt, daß die Bestimmung des Molybdängehalts von Ferromolybdän recht zeitraubend ist. Ein Bedürfnis für eine wesentlich schneller zum Ziel führende und dabei mindestens ebenso genaue Methode zur Bestimmung des Molybdäns und möglichst auch des Eisens im Ferromolybdän ist demnach vorhanden. Durch potentiometrische Titration mit ChromII-chlorid können Eisen und Molybdän in einem Arbeitsgang mit großer Genauigkeit bestimmt werden[1]); nur wurden die damals lediglich mit Eisen und Molybdän enthaltenden Lösungen durchgeführten Versuche noch nicht auf die Analyse von Ferromolybdän angewendet. Wir prüften deshalb die Eignung dieser Methode für die Gehaltsbestimmung von Ferromolybdän, denn durch ihre Anwendbarkeit würde sich eine wesentliche Zeiterparnis und Verbesserung der Untersuchung dieses für die Erzeugung mancher Edelstähle wichtigen Zuschlagstoffes ergeben[2]).

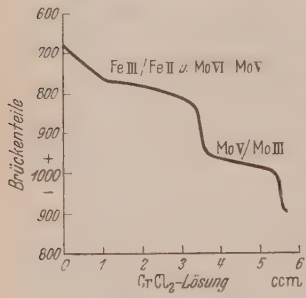


Abb. 50.
Chromometrische Titration von Eisen und Molybdän in Gegenwart von Salzsäure und Calciumchlorid.

Titriert man nach der damals angegebenen Arbeitsvorschrift[3]) die Eisen und Molybdän enthaltenden Lösungen in Gegenwart von Salzsäure und Alkali- oder Erdalkalichlorid [meist wird Calciumchlorid ($CaCl_2 . 6H_2O$) oder Kaliumchlorid angewendet] unter Einhaltung konstanter höherer Temperatur mit ChromIIchlorid-Lösung, so werden zwei deutlich ausgeprägte Potentialsprünge erhalten: Der erste nach der quantitativen Reduktion von EisenIII- zu EisenII- sowie von MolybdänVI- zu MolybdänV-Ion, der zweite nach der vollständigen Reduktion von MolybdänV- zu MolybdänIII-Ion, wie Abb. 50 zeigt.

Molybdän wird also direkt aus dem Verbrauch an Maßflüssigkeit vom ersten bis zum zweiten Potentialsprung erhalten; der dem vorhandenen Eisen entsprechende Verbrauch an ChromII-chloridlösung wird berechnet, indem man die Hälfte der vom ersten bis zum zweiten Sprung verbrauchten Kubikzentimeter, also die für die Reduktion des

[1]) H. Brintzinger und W. Schieferdecker, diese Ztschrft. **78**, 110 (1929). — [2]) Eine potentiometrische Bestimmungsmethode von Molybdän im Ferromolybdän, die auf der oxydimetrischen Titration des mit Zink und ChromII-chlorid zu MolybdänIII reduzierten Molybdäns durch Chromatlösung beruht, wurde von P. Klinger, E. Stengel und W. Koch, Techn. Mitt. Krupp **3**, 41 (1935), angegeben; vgl. diese Ztschrft. **114**, 225 (1938). — [3]) H. Brintzinger und W. Schieferdecker, a. a. O.

Molybdän-Ions um eine Wertigkeitsstufe erforderliche Anzahl Kubikzentimeter ChromII-chlorid-Lösung von den vom Beginn der Titration bis zum ersten Sprung verbrauchten Kubikzentimetern abzieht.

Dies ist vielleicht ein kleiner Schönheitsfehler der Methode, da ein etwaiger geringer Fehler bei der Ermittlung des Molybdäns, also der Titration vom ersten bis zum zweiten Sprung, sich auch auf die Berechnung des Eisens auswirken müßte.

Wir untersuchten daher, ob es durch eine Veränderung der Versuchsbedingungen gelingt, die beiden vom Beginn der Titration bis zum ersten Potentialsprung sich unter den angeführten Bedingungen gleichzeitig vollziehenden Vorgänge:

$Fe^{\cdots} + Cr^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} + Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + Cr^{\cdot\cdot} \longrightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + Cr^{\cdot\cdot\cdot}$

so zu beeinflussen, daß ihre Potentiale weit genug auseinander gerückt werden, um das Ende jedes der beiden Vorgänge durch einen eigenen und genügend großen Potentialsprung anzuzeigen.

Dies gelingt in der Tat, wenn man die Titration nicht in einer chloridhaltigen und salzsauren, sondern in einer schwefelsauren Lösung ausführt. Hierbei erfolgt zuerst die Reduktion von EisenIII- zu EisenII-Ion, deren Ende durch einen deutlich ausgeprägten, großen Potentialsprung angezeigt wird; darnach wird MolybdänVI- zu MolybdänV-Ion reduziert; der die Beendigung dieses Vorgangs anzeigende zweite Potentialsprung ist ebenso deutlich und groß wie der erste Sprung. Setzt man die Titration noch fort, so findet man einen dritten Potentialsprung nach der Beendigung der Reduktion von MolybdänV- zu MolybdänIII-Ion angedeutet, der sich aber als Grundlage für eine Berechnung der vorhandenen Molybdänmenge nicht verwerten läßt. Dies ist aber auch nicht notwendig, da das vorhandene Molybdän sich aus der Menge der Maßflüssigkeit genau berechnen läßt, die zwischen dem sehr scharfen ersten und dem ebenso scharfen zweiten Potentialsprung verbraucht wird.

Die Titration von Eisen und Molybdän in chloridhaltiger salzsaurer Lösung unterscheidet sich von der Titration in schwefelsaurer Lösung also dadurch, daß im ersteren Fall der erste Potentialsprung am Ende der Reduktion von EisenIII- zu EisenII- sowie zugleich von MolybdänVI- zu MolybdänV-Ion und der zweite Potentialsprung am Ende der Reduktion von MolybdänV- zu MolybdänIII-Ion eintritt, während in schwefelsaurer Lösung durch den ersten Sprung die quantitative Reduktion von EisenIII- zu EisenII-Ion und durch den zweiten Sprung von MolybdänVI- zu MolybdänV-Ion angezeigt wird.

Die Konzentration der zu titrierenden Lösung an Schwefelsäure kann ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Bestimmung, wie eine große Zahl von Versuchen gezeigt hat, in beträchtlichen Grenzen, etwa zwischen 5% und 35%, schwanken; auch kann die Lösung Sulfate enthalten, jedoch ist deren Anwesenheit ohne Einfluß auf die Genauigkeit

der Analyse. Am geeignetsten für die Titration von Eisen und Molybdän in schwefelsaurer Lösung ist eine Konzentration der Lösung an Schwefelsäure von etwa 8—10%. Bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen kommen die Potentialsprünge zwar auch noch scharf heraus, sie werden aber kleiner.

Den Verlauf einer Titration in 8%iger schwefelsaurer Lösung gibt die Abb. 51 wieder.

Zum Vergleich führen wir noch die Abb. 52 an, die eine in 32%iger schwefelsaurer Lösung durchgeführte Titration zeigt.

Selbstverständlicherweise verwendet man zur Titration in schwefelsaurer Lösung am richtigsten ChromII-sulfatlösung, zur Titration in chloridhaltiger salzsaurer Lösung ChromII-chlorid-Lösung als Maßflüssigkeit.

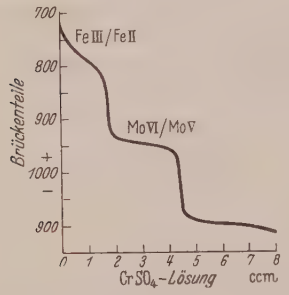


Abb. 51.

Chromometrische Titration von Eisen und Molybdän in 8%iger schwefelsaurer Lösung.

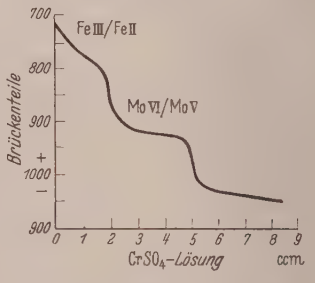


Abb. 52.

Chromometrische Titration von Eisen und Molybdän in 32%iger schwefelsaurer Lösung. (Kleinere Potentialsprünge!)

Die praktische Durchführung der Ferromolybdänanalyse gliedert sich in Aufschluß und Titration, wobei es für beide Vorgänge verschiedene Möglichkeiten gibt.

I. Der Aufschluß als Vorbereitung für die potentiometrische Titration kann folgendermaßen ausgeführt werden:

1. 0,5 *g* feingepulvertes Ferromolybdän werden mit Natriumperoxyd gemischt; die Mischung wird in einem Natriumcarbonatbett im Nickel- oder Eisentiegel geschmolzen. Die Schmelze wird in einer Porzellankasserole oder einem Becherglas mit etwa 100 *ccm* Wasser ausgelaugt. Die Lösung, die EisenIII-hydroxyd aufgeschlämmt enthält, wird mit ein wenig Natriumperoxyd versetzt, hierauf bis zur völligen Zerstörung des Peroxyds gekocht, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Meßkolben mit 2 n-Schwefelsäure auf 500 *ccm* aufgefüllt. (Im Falle der Verwendung eines Eisentiegels zum Aufschluß kann nur die Molybdäntitration genau werden.)

2. 0,5 *g* feingepulvertes Ferromolybdän werden mit konz. Salzsäure und Brom gelöst; nach dem Lösen wird das Brom durch Kochen entfernt

und die Lösung hierauf im Meßkolben mit etwa 10%iger Salzsäure auf 500 *ccm* aufgefüllt.

3. 0,5 *g* feingepulvertes Ferromolybdän werden mit konz. Salzsäure und Brom gelöst; die erhaltene Lösung wird mit Schwefelsäure so weit eingedampft, daß Brom und Salzsäure völlig entfernt sind. Hierauf wird im Meßkolben mit 2 n-Schwefelsäure auf 500 *ccm* aufgefüllt.

4. 0,5 *g* feingepulvertes Ferromolybdän werden durch elementares Brom unter Zugabe einiger Kubikzentimeter Wasser in Lösung gebracht. Darauf gibt man etwa 50%ige Schwefelsäure zu und dampft bis zum Auftreten weißer Nebel ein, wodurch Brom und Bromwasserstoffsäure völlig beseitigt werden. Die ausgefallene Molybdänsäure bringt man durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Kochen wieder in Lösung. Hierauf füllt man im Meßkolben mit 2 n-Schwefelsäure auf 500 *ccm* auf. (Von uns meist angewendeter Aufschluß.)

II. Die Titration wird, je nachdem, ob man eine schwefelsaure oder eine salzsaure Lösung hergestellt hat, folgendermaßen durchgeführt:

1. Titration in schwefelsaurer Lösung. 25 *ccm* von einer der durch die Aufschlüsse 1), 3), und 4) erhaltenen Lösungen werden mit etwa 2 n-Schwefelsäure im Titrierbecher auf ungefähr 50 *ccm* verdünnt. Hierauf wird die Lösung 3 Min. gekocht und dann unter Einhaltung einer konstanten Temperatur — z. B. 85° oder 90° C — mit etwa 0,1 n-ChromII-sulfat-Lösung titriert. Während des Auskochens und der Titration wird die Lösung durch einen motorgetriebenen Rührer bewegt; zugleich wird von Sauerstoff befreites Kohlendioxyd über die Flüssigkeit geleitet, um die Luft fernzuhalten. Die Konstanz der Temperatur während der Titration wird dadurch erreicht, daß der Titrierbecher durch eine elektrische Heizung erwärmt wird, die durch ein in die Flüssigkeit tauchendes, auf die erforderliche Temperatur eingestelltes Kontaktthermometer gesteuert wird. Wir arbeiteten nach der Kompensationsmethode unter Anwendung einer doppeltnormalen Kalomelelektrode. — Will man, z. B. im Betriebslaboratorium, die Ferromolybdäntitration stets in schwefelsaurer Lösung durchführen, so wählt man besser eine Mercurosulfat-Elektrode, wobei als Füllung für die Vergleichselektrode und den zum Titrierbecher führenden Heber 2 n-Schwefelsäure verwendet wird. — Als Elektrode diente ein Platindraht; das aufhängbare Galvanometer mit Nullpunkt in der Skalenmitte und der Empfindlichkeit von $0{,}77 \cdot 10^{-6}$ Amp. Skalenteil war bequem beobachtbar an der Wand hinter der Titrierapparatur angebracht; die in 1000 Teile geteilte Walzenmeßbrücke mit Platin-Iridiumdraht war in ein verglastes Gehäuse staubdicht eingeschlossen, durch das die Stromanschlüsse und der Walzenantrieb ebenfalls staubdicht geführt wurden, wodurch dauernde Sauberkeit des Drahtes und des Abnehmers und damit dauernde Betriebssicherheit der Brücke gewährleistet wurden.

Bei der Untersuchung eines Ferromolybdäns unbekannter Zusammensetzung führt man am besten zuerst eine Vortitration aus, um festzustellen, wieviel Maßflüssigkeit ungefähr bis zum Auftreten der beiden Potentialsprünge benötigt wird. Wir machen dies so, daß wir die Maßflüssigkeit in Mengen von je $^1/_2$ *ccm* zugeben, nach jeder Zugabe 2 Min. warten und dann die Teile an der Meßbrücke ablesen, die zur Nullstellung des Galvanometers notwendig sind. Auf diese Weise bekommt man rasch einen Überblick über die ungefähre Lage der Potentialsprünge. Bei der nun folgenden Haupttitration kann man ebenfalls verhältnismäßig schnell mit Mengen von je $^1/_2$ *ccm* bis in die Nähe des ersten Potentialsprunges titrieren, dann titriert man mit je $^1/_{20}$ *ccm* bzw. tropfenweise weiter, wobei man jeweils bis zur Einstellung des Potentials, am besten stets genau 2 Min., mit der Feststellung der Brückenteile wartet. Nach erfolgtem ersten Sprung kann bis kurz vor den zweiten Sprung wieder rascher titriert werden, während dieser ebenso wie der erste Sprung sorgfältig austitriert wird. Die Differenz der Brückenteile zwischen den Ablesungen wird auf 1 *ccm* Maßflüssigkeit berechnet und die genaue Lage der Potentialsprünge durch die so gewonnenen Daten ausgewertet.

Die Tabelle I gibt den Verlauf einer solchen Titration wieder.

Tabelle I.

Titration von mit Brom gelöstem Ferromolybdän (Aufschluß I, 4) in etwa 2n-schwefelsaurer Lösung mit Chrom^{II}-sulfat.

Chrom^{II}-sulfat-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet	Chrom^{II}-sulfat-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet
0,00	729	66	3,00	938	14
0,50	762	38	3,50	945	14
1,00	781	40	4,00	952	14
1,50	801	65	4,20	956	20
1,70	814	280	4,40	+ 977	105
1,75	828	660	4,45	1000	460
1,80	861	960	4,50	− 946	1080
1,85	909	220	4,55	927	380
1,90	920	50	4,60	923	80
2,00	925	12	4,70	919	40
2,50	931		5,00	914	17
			6,00	905	9

Der erste Sprung wurde also nach der Zugabe von 1,83 *ccm*, der zweite Sprung nach der Zugabe von 4,49 *ccm* Chrom^{II}-sulfat-Lösung erhalten.

2. Titration in chloridhaltiger salzsaurer Lösung. 25 *ccm* einer durch Aufschluß 2 erhaltenen Lösung werden mit 13 *ccm* konz. Salzsäure sowie 15 *g* krystallisiertem Calciumchlorid versetzt und mit destilliertem Wasser auf ungefähr 60 *ccm* verdünnt. Hierauf wird die Lösung unter Darüberleiten von sauerstoffreiem Kohlendioxyd etwa 5 Min. auf der Versuchstemperatur von 85° oder 90° C gehalten und nun unter weiterem Überleiten von Kohlendioxyd mit etwa 0,1 n-ChromII-chloridlösung titriert. Im übrigen wird wie unter II, 1 verfahren.

Die Tabelle II zeigt ein praktisches Beispiel einer solchen Titration.

Tabelle II.

Titration von mit Salzsäure und Brom gelöstem Ferromolybdän (Aufschluß I, 2) mit ChromII-chlorid in einer etwa 12% Salzsäure und 30% Calciumchlorid ($CaCl_2 . 6 H_2O$) enthaltenden Lösung.

ChromII-chlorid-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet	ChromII-chlorid-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet
0,00	719		3,00	956	
		58			33
0,50	748		3,50	968	
		48			24
1,00	772		4,00	977	
		22			18
1,50	783		4,50	988	
		56			22
2,00	811		5,00	+ 999	
		95			22
2,20	830		5,50	— 979	
		120			44
2,30	842		5,55	968	
		110			220
2,40	853		5,60	928	
		140			800
2,45	860		5,65	916	
		260			240
2,50	873		5,70	912	
		1140			80
2,55	930		6,00	904	
		180			27
2,60	939				
		120			
2,65	945				

Sowohl der erste, nach der Reduktion von EisenIII zu EisenII und MolybdänVI zu MolybdänV eintretende Potentialsprung als auch der zweite, nach der Reduktion von MolybdänV zu MolybdänIII erfolgende Sprung tritt unter den angegebenen Bedingungen sehr scharf ein, wie aus der Tabelle II hervorgeht.

Verwendet man zur Titration Lösungen, die wesentlich weniger Elektrolyt enthalten als den angegebenen Konzentrationen entspricht, so werden die Potentialsprünge kleiner. Dies geht aus dem in Tabelle III (S. 248) wiedergegebenen Verlauf der Titration einer Ferromolybdänlösung hervor, die in Bezug auf Salzsäure 8%ig und in Bezug auf Calciumchlorid ($CaCl_2 . 6 H_2O$) 10%ig war.

Tabelle III.

Titration von mit Salzsäure und Brom gelöstem Ferromolybdän (Aufschluß I, 2) mit Chrom II-chlorid in einer 8% Salzsäure und 10% Calciumchlorid ($CaCl_2.6\,H_2O$) enthaltenden Lösung.

Chrom II-chlorid-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet	Chrom II-chlorid-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet
0,00	780		2,70	942	20
1,00	844	64	3,00	942	0
2,00	933	89	4,00	937	5
2,20	+ 965	160	5,00	926	11
2,40	— 996	195	5,50	912	28
2,50	974	220	5,55	905	140
2,55	957	340	5,60	891	280
2,60	944	260	5,65	882	180
			5,70	875	140
			6,00	866	30

Als Beleg für die Brauchbarkeit der potentiometrischen Analyse von Eisen-Molybdän-Legierungen seien folgende Untersuchungsergebnisse angeführt:

A. Ferromolybdän mit 73,65% Mo (gewichtsanalytisch bestimmt). Aufschluß nach I, 4 (mit Brom); Titration nach II, 1 (in 8%iger schwefelsaurer Lösung). Gefunden: 23,98% Fe, 73,53% Mo.

B. Ferromolybdän mit 71,20% Mo (gewichtsanalytisch bestimmt). Aufschluß nach I, 4 (mit Brom); Titration nach II, 1 (in 8%iger schwefelsaurer Lösung). Gefunden: 27,89% Fe, 71,12% Mo.

Aufschluß nach I, 3 (mit konz. Salzsäure und Brom, Abrauchen mit Schwefelsäure); Titration nach II, 1. Gefunden: 27,92% Fe, 71,14% Mo.

Aufschluß nach I, 1 (mit Natriumperoxyd); Titration nach II, 1 (in 8%iger schwefelsaurer Lösung). Gefunden: 27,97% Fe, 70,98% Mo.

C. Ferromolybdän mit 71,32% Mo (gewichtsanalytisch bestimmt). Aufschluß nach I, 2 (mit konz. Salzsäure und Brom); Titration nach II, 2 (in chloridhaltiger salzsaurer Lösung). Gefunden: 27,56% Fe, 71,47% Mo.

Ein neuer Aufschluß und neue Titration (beide gleicher Art wie angegeben) ergaben folgende Werte: 27,41% Fe, 71,35% Mo.

D. Molybdän-Nickel-Stahl mit 67,80% Fe, 27,77% Ni, 3,45% Mo. Aufschluß nach I, 4 (mit Brom); Titration nach II, 1 (in 8%iger schwefelsaurer Lösung). Gefunden: 67,80% Fe, 3,44% Mo.

Zur Frage der Haltbarkeit der Chrom II-salz-Maßflüssigkeiten.

Es ist gelegentlich darauf hingewiesen worden, daß die Chrom II-salz-Lösungen infolge ihrer geringen Beständigkeit als Maßflüssigkeiten

nicht recht geeignet seien. Hierzu ist zu bemerken, daß die ChromII-salz-Lösungen allerdings ihren Titer nicht so beständig halten, wie etwa eine Kaliumpermanganat- oder Natriumthiosulfat-Lösung, daß aber andererseits die Abnahme ihres Wirkungswertes bei geeigneter Herstellung und Aufbewahrung verhältnismäßig gering ist. Wir haben früher und auch jetzt wieder mit ein und derselben Lösung 4—5 Monate lang — bis sie verbraucht war — zu unserer vollsten Zufriedenheit gearbeitet. Der Titer nimmt allerdings jeden Monat um wenige Prozente ab. Man bestimmt deshalb den Titer der Lösung an jedem Tag, an dem mit ihr gearbeitet wird, indem man den Verbrauch ermittelt, der zur Titration einer bestimmten Menge einer Kaliumdichromat- oder Kupfersulfat-Standardlösung notwendig ist.

Damit die ChromII-salzlösungen sich gut halten, ist es notwendig, zu ihrer Herstellung die reinsten Reagenzien zu verwenden: Kaliumdichromat „zur Analyse", Salzsäure „zur Analyse", Zink, „chemisch rein, zur Analyse", Natriumacetat, „reinst, zur Analyse", Schwefelsäure „zur Analyse" und redestilliertes Wasser. Die Lösungen sind sowohl bei der Herstellung[1]) als auch bei ihrer Aufbewahrung in besonderen Flaschen mit aufgesetzter Bürette[1]) unter Wasserstoff zu halten. (Wir verwendeten eine braune Zweiliterflasche mit aufgesetzter 25 *ccm*-Bürette, die in 0,05 *ccm* geteilt war.) Auf diese Weise hergestellt und aufbewahrt, ändern die Lösungen ihren Titer um weniger als ein Promille je Tag.

Zusammenfassung.

1. Zum Aufschluß von Ferromolybdän und als Vorbereitung für die Titration eignen sich folgende Verfahren:

a) Aufschluß mit Natriumperoxyd und Lösen der Schmelze in Schwefelsäure oder Salzsäure.

b) Lösen mit Salzsäure und Brom.

c) Lösen mit elementarem Brom unter Zugabe einiger Kubikzentimeter Wasser.

2. Die potentiometrische Titration der Eisen und Molybdän enthaltenden Lösungen kann sowohl in schwefelsaurer als auch in salzsaurer Lösung erfolgen.

a) Bei der Titration in schwefelsaurer Lösung mit ChromII-sulfat zeigt der erste Potentialsprung das Ende der Reduktion von EisenIII zu EisenII an, der zweite Potentialsprung die Beendigung der Reduktion von MolybdänVI zu MolybdänV. Beide Sprünge sind sehr deutlich ausgeprägt.

b) Bei der Titration in chloridhaltiger, salzsaurer Lösung mit ChromII-chlorid erfolgt der erste Potentialsprung nach der quantitativen Reduktion von EisenIII zu EisenII und von MolybdänVI zu

[1]) E. Zintl und G. Rienäcker, Ztschrft. f. anorg. Chem. **161**, 374. 378 (1927); vgl. diese Ztschrft. **73**, 206, 223 (1928).

MolybdänV, der zweite Potentialsprung nach der völligen Reduktion von MolybdänV zu MolybdänIII. Auch diese beiden Sprünge sind sehr deutlich.

3. Die Titration von Eisen und Molybdän wird durch die Gegenwart mancher anderer Metalle, z. B. von Nickel, nicht gestört. Man kann deshalb auf die angegebene Weise auch den Eisen- und Molybdängehalt anderer Legierungen, z. B. von Molybdän-Nickel-Stahl, bestimmen.

4. Die Haltbarkeit der ChromII-salzlösungen ist sehr gut, wenn die Herstellung unter Verwendung reinster Reagenzien erfolgt und die Lösungen während der Herstellung und Aufbewahrung unter Wasserstoff gehalten werden. Die Abnahme des Wirkungswertes solcher Lösungen beträgt weniger als ein Promille je Tag. Die Lösungen können infolgedessen viele Monate lang benutzt werden. Ihr Titer wird für jeden Tag, an dem sie gebraucht werden, durch Titration einer abgemessenen Menge einer Kaliumdichromat- oder Kupfersulfat-Standardlösung mit genau bekanntem Gehalt bestimmt.

Jena, Chemisch-technisches Laboratorium der Universität.

Die potentiometrische Analyse von Ferrochrom, von Chrom, Eisen und Molybdän in einer Probe sowie von Chrom-Molybdän-Stahl.

Von

H. Brintzinger und B. Rost.

[Eingegangen am 15. November 1938.]

Die Simultanbestimmung von Chrom und Eisen ist sowohl als titanometrische[1]) als auch chromometrische[2]) Methode aufs beste ausgearbeitet worden. Wir konnten daher die Ferrochromanalyse ganz auf die von E. Zintl und seinen Mitarbeitern für die chromometrische Titration von Chrom und Eisen gegebenen Vorschriften basieren. Dagegen ist eine in einem Titrationsgang erfolgende Bestimmung von Chrom, Eisen und Molybdän noch nicht bekannt geworden. Eine solche Bestimmungsmethode, die für die Untersuchung von Chrommolybdäneisen bzw. von Chrommolybdänstahl von Wichtigkeit wäre, läßt sich nun auf Grund der von Zintl[2]) für die chromometrische Chrom-Eisen-Titration sowie der von uns[3]) für die Eisen-Molybdän-Bestimmung gewonnenen

[1]) O. Tomiček, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 808 (1924); vgl. diese Ztschrft. **68**, 378 (1926). — [2]) E. Zintl und Ph. Zaimis, Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1286 (1927); vgl. diese Ztschrft. **76**, 55 (1929). E. Zintl und F. Schloffer, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 958 (1928); vgl. diese Ztschrft. **76**, 372 (1928). — [3]) H. Brintzinger und F. Oschatz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **165**, 221 (1927); H. Brintzinger und W. Schieferdecker, diese Ztschrft. **78**, 110 (1929) sowie die vorausgehende Abhandlung.

Erkenntnisse ausarbeiten. Im Hinblick auf das bisher übliche Verfahren zur Ermittlung von Chrom und Molybdän in Chrom-Molybdän-Eisenlegierungen, — bei dem aus der salzsauren Lösung das Molybdän durch Schwefelwasserstoff als MoS_3 abgeschieden und nach dessen vorsichtigem Verglühen als MoO_3 gewogen wird, während das in der Lösung gebliebene Chrom nach seiner Trennung vom Eisen in Chromat übergeführt und titriert wird, — würde eine mit der Lösung der Legierung direkt in einem Arbeitsgang durchführbare Titration der drei Metalle eine wesentliche Vereinfachung der Untersuchung solcher Legierungen bedeuten.

I. Die Ferrochromanalyse.

Die für die Titration geeignete Lösung von Ferrochrom wird folgendermaßen gewonnen:

0,1 *g* feingepulvertes Ferrochrom wird mit Natriumperoxyd gemischt und die Mischung in einem Natriumcarbonatbett im Nickeltiegel geschmolzen. Die Schmelze wird in einer Porzellankasserole oder einem Becherglas mit wenig Wasser ausgelaugt. Die erhaltene Lösung wird nun mit der in ihr enthaltenen Eisenhydroxydaufschlämmung bis zur völligen Zerstörung des Peroxyds gekocht, hierauf mit Schwefelsäure (1:1) neutralisiert und dann die klare Lösung mit etwa 2 n-Schwefelsäure im Meßkolben auf 250 *ccm* aufgefüllt.

Zur Titration werden 25 *ccm* dieser Lösung mit 2 n-Schwefelsäure im Titrierbecher auf 50 *ccm* aufgefüllt. Die Lösung wird kurz aufgekocht und unter Darüberleiten von sauerstoffreiem Kohlendioxyd bei einer

Tabelle I.

Titration einer Ferrochrom-Lösung.

ChromII-sulfat-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet	Chromll-sulfat-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet
0,00	647				
		2	4,70	768	160
1,00	649				
		1	4,80	782	140
2,00	650				
		3	4,90	794	120
3,00	653				
		2	5,00	813	190
4,00	655				
		0	5,05	834	420
4,20	655				
		10	5,10	+ 982	2960
4,30	656				
		90	5,15	− 895	2460
4,40	665				
		150	5,20	890	100
4,50	680				
		320	5,30	882	80
4,55	696				
		980	5,40	875	70
4,60	745				
		300	5,50	874	10
4,65	760				

konstanten Temperatur von 85° C mit etwa 0,1 n-ChromII-sulfat-Lösung titriert. Bei Legierungen mit unbekanntem Chromgehalt führt man am besten eine Vortitration aus, bei der die Maßflüssigkeit in Mengen von je $^1/_2$ *ccm* zugegeben wird, um die ungefähre Lage der Potentialsprünge festzulegen. Bei der nun folgenden Haupttitration wird bis kurz vor den ersten Potentialsprung mit je $^1/_2$ *ccm* titriert, dann gibt man in Mengen von je $^1/_2$ *ccm* bzw. tropfenweise weiter Maßflüssigkeit zu; nach dem erfolgten ersten Sprung kann bis kurz vor den zweiten Sprung wieder rascher titriert werden, der zweite Sprung ist ebenfalls wieder sorgfältig auszutitrieren. Die Resultate werden am genauesten, wenn man nach jeder Maßflüssigkeitzugabe genau 2 Min. bis zur Feststellung der kompensierenden Brückenteile wartet. Der erste Potentialsprung zeigt die völlige Reduktion von ChromVI zu ChromIII, der zweite Potentialsprung die von EisenIII zu EisenII an.

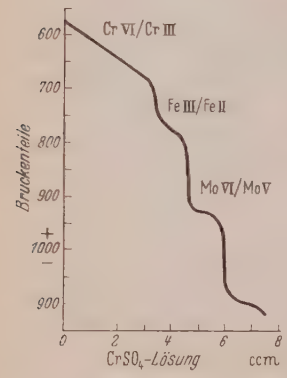


Abb. 53.
Chromometrische Titration von Chrom, Eisen und Molybdän in 8% Schwefelsäure enthaltender Lösung.

Der Verlauf der Titration einer Ferrochromlösung wird durch die Tabelle I (S. 251) wiedergegeben. Die beiden Potentialsprünge kommen also sehr gut zum Ausdruck.

II. Chrom-Eisen-Molybdän-Simultanbestimmung.

Nachdem es uns gelungen war, den die Beendigung der Reduktion von EisenIII zu EisenII anzeigenden Potentialsprung von demjenigen zu trennen, der die quantitative Überführung von MolybdänVI zu MolybdänV angibt, war die Möglichkeit zur Simultanbestimmung von Chrom, Eisen und Molybdän durch die reduktometrische Titration in schwefelsaurer Lösung der in der höchsten Wertigkeitsstufe vorliegenden Metalle mittels ChromII-sulfatlösung gegeben. Wie anzunehmen war, treten bei dieser Titration drei sehr deutliche Potentialsprünge auf: der erste nach der Reduktion von ChromVI zu ChromIII, der zweite nach der Reduktion von EisenIII zu EisenII und der dritte nach der Reduktion von MolybdänVI zu MolybdänV; diese Potentialsprünge ermöglichen die Bestimmung von allen drei Metallen in einem Titrationsgang.

Die Titration einer diese drei Metalle enthaltenden Lösung erfolgt wiederum bei einer konstanten Temperatur von 85° C in 8% Schwefelsäure enthaltender Lösung mit etwa 0,1 n-ChromII-sulfat-Lösung. Den Verlauf einer solchen Titration gibt die Abb. 53 wieder.

Aus einer größeren Zahl von Untersuchungen sind im folgenden zwei Beispiele angeführt:

1. Probe		2. Probe	
Gewichtsanalytisch bestimmt	Potentiometrisch gefunden	Gewichtsanalytisch bestimmt	Potentiometrisch gefunden
48,28 % Mo	48,32 % Mo	57,48 % Mo	57,49 % Mo
27,05 % Fe	26,86 % Fe	27,42 % Fe	27,30 % Fe
21,84 % Cr	21,72 % Cr	13,00 % Cr	12,97 % Cr

Die Untersuchung von Chrom-Molybdän-Stählen wird folgendermaßen durchgeführt:

0,5 *g* des Stahls werden mit Brom unter Zugabe von wenig Wasser gelöst; das Reaktionsprodukt wird mit Schwefelsäure eingedampft. Hierauf wird mit Wasser bzw. etwa 8%iger Schwefelsäure längere Zeit erwärmt, bis die gesamte Molybdänsäure in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird im 500 *ccm*-Meßkolben mit etwa 4%iger Schwefelsäure zur

Tabelle II.
Titration von Chrommolybdänstahl.

Chrom II-sulfat-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet	Chrom II-sulfat-Lösung *ccm*	Teile am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet
0,00	444		9,00	777	6
1,00	453	9	10,00	780	3
2,00	475	22	12,00	790	5
2,20	489	70	14,00	802	6
2,30	498	90	16,00	827	12
2,35	504	120	16,40	845	45
2,40	526	440	16,50	856	110
2,45	546	400	16,55	868	240
2,50	549	60	16,60	899	620
2,70	574	125	16,65	922	460
2,80	603	290	16,70	929	140
2,85	618	300	16,80	943	140
2,90	669	1020	16,85	958	300
2,95	696	540	16,90	+ 987	580
3,00	702	120	16,95	- 969	880
4,00	741	39	17,00	950	380
5,00	754	13	17,10	926	240
6,00	761	7	17,30	914	60
7,00	765	4	17,50	894	100
8,00	771	6	17,60	870	240
			17,65	848	440
			17,70	838	200
			17,80	833	50
			17,90	832	10

Marke aufgefüllt. Diese Lösung enthält ChromIII, EisenIII und MolybdänVI. Um vor der Titration ChromIII in ChromVI überzuführen, wird die zu titrierende Flüssigkeitsmenge — 25 *ccm* — mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und nun mit einem kleinen Überschuß von 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung versetzt. Hierauf wird mit etwa 8%iger Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert und dann soviel 50%ige Schwefelsäure zugegeben, daß etwa 60 *ccm* einer 5—8%igen schwefelsauren Lösung erhalten werden. Dann wird mit etwa 0,1 n-ChromII-sulfat-Lösung bei der konstanten Temperatur von 85° C titriert.

Unter diesen Bedingungen erfolgen vier Potentialsprünge: der erste nach der Reduktion von ManganVII zu ManganII — da ja ein kleiner Kaliumpermanganatüberschuß in der Lösung ist, — der zweite nach der Reduktion von ChromVI zu ChromIII, der dritte nach der Reduktion von EisenIII zu EisenII und der vierte nach der Reduktion von MolybdänVI zu MolybdänV. Unter Umständen kann beim Weitertitrieren auch noch ein fünfter, die Überführung von MolybdänV zu MolybdänIII anzeigender Potentialsprung beobachtet werden.

Ein Titrationsbeispiel für einen 4,00% Molybdän und 1,05% Chrom enthaltenden Chrommolybdänstahl gibt die Tabelle II (S. 253) wieder. Die Analyse ergab 1,04% Cr, 93,79% Fe und 4,00% Mo.

Zusammenfassung.

1). Ferrochrom läßt sich durch potentiometrische Titration mit ChromII-sulfat mit gutem Erfolg analysieren.

2). Die Simultanbestimmung von Chrom, Eisen und Molybdän ist durch potentiometrische Titration mit ChromII-sulfat durchführbar, wobei durch den ersten Potentialsprung das Ende der Reduktion von ChromVI zu ChromIII, durch den zweiten Potentialsprung von EisenIII zu EisenII und durch den dritten Potentialsprung von MolybdänVI zu MolybdänV angezeigt wird.

Der Gehalt an Chrom, Molybdän und Eisen in Chrom-Molybdän-Stahl läßt sich ebenfalls in einem Titrationsgang ermitteln.

Jena, Chemisch-technisches Laboratorium der Universität.

Thioharnstoff in der quantitativen Analyse III[1]).
Die Bestimmung des Thalliums in Gegenwart anderer Metalle.

Von

C. Mahr und Hertha Ohle.

[Eingegangen am 20. November 1938.]

Wie wir in der II Mitteilung[1]) zeigen konnten, besteht die Möglichkeit, das Blei von allen wichtigen Elementen durch Ausfällung als

[1]) I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **109**, 1 (1937); II. Mitteilung: Ztschrft. f. anorg. Chem. **234**, 224 (1937).

schwerlösliches Thioharnstoffnitrat abzutrennen. Bei dieser Gelegenheit wurde erwähnt, daß von den bisher untersuchten Elementen nur das Thallium ein ähnliches Verhalten zeigt. Man kann also in der gleichen Weise, wie es beim Blei beschrieben ist, aus einer salpetersauren Thalliumsalzlösung durch Versetzen mit Thioharnstoff das Thallium als schwerlösliches Nitrat der Formel $TlNO_3 . 4\,ThiH$ (ThiH = Thiocarbamid $CS(NH_2)_2$) ausfällen. Wenn sich so auch das Thallium bereits von den meisten Elementen abtrennen läßt, so wurde doch versucht, mit Hilfe eines anderen Thallium-Thioharnstoffsalzes auch die Trennung vom Blei zu ermöglichen. Es zeigte sich nun, daß das von uns erstmalig dargestellte Blei-Thioharnstoff-perchlorat der Formel $Pb(ClO_4)_2 . 6\,ThiH$ recht gut löslich ist, während das entsprechende Thalliumsalz $TlClO_4 . 4\,ThiH$ sich als schwerlöslich erwies. Auf dieser Grundlage schien eine Trennung Thallium/Blei möglich. Im Gegensatz zum Verhalten des Blei-Thioharnstoff-nitrates ist es beim Thallium-Thioharnstoff-perchlorat nicht einmal nötig, die Lösung mit Thiocarbamid zu sättigen, denn bereits in 5% Thioharnstoff enthaltender Lösung ist das Gleichgewicht Thallium-Aquo-Ionen $\rightleftarrows$ Thallium-ThiH-Ionen soweit nach rechts verschoben, daß sich das Thalliumsalz vollständig ausscheidet.

Es ergibt sich also die Möglichkeit, in überchlorsaurer Lösung durch Zusatz von Thiocarbamid das Thallium in einmaliger Fällung von den meisten anderen Metallen zu trennen. Nur bei Gegenwart von Blei ist der Niederschlag noch etwas bleihaltig und muß durch Umfällen davon befreit werden. Da man die Fällung mit thioharnstoffhaltigem Wasser auswaschen muß, stellt sie keine Wägungsform dar. Man löst sie infolgedessen wieder in Wasser auf und bestimmt in der nunmehr außer Thallium keine weiteren Metalle enthaltenden Lösung dieses Element entweder gravimetrisch als Chromat oder maßanalytisch nach Oxydation zum ThalliumIII-salz. Das neue Verfahren, das die direkte Thalliumfällung aus saurer Lösung und bei Anwesenheit der Elemente Hg, Pb, Ag, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Al, Zn, Ba, Sr und Ca gestattet und das damit selektiver ist als die bisher vorgeschlagenen Bestimmungsweisen mittels Chromats, Jodids oder Thionalids, hat außerdem noch den Vorzug, daß es unabhängig ist von der Oxydationsstufe des Thalliums, denn sowohl ThalliumI- als auch ThalliumIII-salze werden quantitativ als $TlClO_4 . 4\,ThiH$ abgeschieden, da in diesem Falle der Thioharnstoff selbst als Reduktionsmittel wirkt.

Für die Thalliumfällung als Thioharnstoffperchlorat ist die genaue Arbeitsvorschrift folgende:

Die etwa 2% freie Überchlorsäure enthaltende Lösung wird mit dem gleichen Volumen 10%iger Thioharnstofflösung versetzt. Den sofort ausfallenden Niederschlag läßt man noch $^1/_2$ Stde. unter Kühlung mit fließendem Wasser stehen, da bei höherer Temperatur das Salz merklich löslich ist. Nun filtriert man durch eine Glasnutsche, wäscht den Niederschlag

mit kalter, schwach überchlorsaurer 5%iger Thioharnstofflösung aus, saugt scharf ab, löst nach Wechseln der Vorlage den Niederschlag in heißem Wasser auf und wäscht gründlich nach. Bei Gegenwart von Blei wird die so erhaltene Lösung mit Überchlorsäure angesäuert, das Thallium erneut mit Thioharnstoff gefällt und der Niederschlag in der gleichen Weise behandelt.

Will man in der nun vorliegenden wäßrigen Thallium-Thioharnstoff-perchlorat-Lösung das Thallium als Chromat bestimmen, so versetzt man die Lösung mit 5 *ccm* 10%igem Ammoniak, erhitzt zum Sieden und versetzt mit so viel Kaliumchromat, daß die Lösung 2%ig daran ist. Ein Ausfallen von Kaliumperchlorat ist in dieser verdünnten Lösung nicht zu befürchten. Nach 12stündigem Stehen wird durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, mit 1%iger Kaliumchromatlösung gewaschen und mit 5—10 *ccm* 50%igem Alkohol bis zur Farblosigkeit nachgewaschen. Der Niederschlag wird dann bei 120° getrocknet.

Rascher führt die maßanalytische Bestimmung zum Ziel. Man verfährt nach der von J. Proszt[1]) gegebenen Vorschrift, nur muß die Oxydation in diesem Fall durch kräftiges Aufkochen mit einem Überschuß von Brom durchgeführt werden, weil ja neben dem Thallium auch der in der Lösung vorhandene Thioharnstoff oxydiert werden muß. Man säuert also die wäßrige Lösung des Thioharnstoff-Thalliumperchlorates schwach mit Salzsäure an, versetzt mit 0,5 *ccm* oder mehr flüssigem Brom, kocht bis zum Verschwinden des Broms und gibt nach dem Erkalten noch 5 Tropfen Bromwasser zu. Wenn die Oxydation vollständig war, muß hierdurch eine deutliche Gelbfärbung auftreten. Dieser Bromüberschuß wird dann durch 5 *ccm* 5%iger Phenollösung unschädlich gemacht. Nach Zugabe von Kaliumjodid wird nunmehr das durch das ThalliumIII-Salz ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Gegeben Tl *mg*	Gefunden Tl *mg*	Abweichung *mg*	Bemerkungen
30,93	30,87	— 0,06	
30,93	30,96	+ 0,03	
30,93	30,90	— 0,03	
30,93	30,96	+ 0,03	neben je 35 *mg* Hg, Cd und Cu
30,93	31,00	+ 0,07	neben je 35 *mg* Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Al und Zn
61,86	62,03	+ 0,17	
30,93	30,84	— 0,09	neben 200 *mg* Cu
30,93	30,98	+ 0,05	vorher zu TlIII oxydiert
15,46	15,48	+ 0,02	jodometrisch bestimmt

[1]) Diese Ztschrft. **73**, 401 (1928).

In einer Thalliumsulfatlösung, deren Gehalt nach der Chromatmethode bestimmt worden war, wurden u. a. die in der Tabelle S. 256 mitgeteilten Analysen durchgeführt.

Bei Gegenwart von Blei und Silber darf die Lösung kein Nitrat-Ion enthalten. Etwa anwesende Salpetersäure ist durch Abrauchen mit Überchlorsäure zu entfernen. Folgende Analysen wurden mit Hilfe einer Thalliumacetatlösung durchgeführt:

Gegeben Tl *mg*	Gefunden Tl *mg*	Abweichung *mg*	Bemerkungen
32,23	32,32	+ 0,09	neben je 200 *mg* Ba, Sr und Ca
32,23	32,25	+ 0,02	neben je 200 *mg* Ba, Sr und Ca
32,23	32,05	— 0,18	neben 100 *mg* Silberacetat
32,23	32,40	+ 0,17	neben 150 *mg* Bleiacetat

Liegt kein Blei oder Silber vor, so läßt sich das Thallium ähnlich wie das Blei auch in salpetersaurer, thioharnstoffgesättigter und eisgekühlter Lösung bestimmen:

Gegeben Tl *mg*	Gefunden Tl *mg*	Abweichung *mg*	Bemerkungen
48,10	48,04	— 0,06	
48,10	48,18	+ 0,08	neben je 35 *mg* Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Al und Zn
48,10	48,07	— 0,03	neben je 35 *mg* Hg, Cd und Cu

Karlsruhe und Marburg, Chemisches Institut.

Über die Erkennung des Schwefelkohlenstoffs.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 5. November 1938.]

Die Erkennung des Schwefelkohlenstoffs bietet großes Interesse wegen der besonderen Bedeutung dieses Produktes in der chemischen Industrie als Lösungsmittel, als Rohstoff zur Herstellung der Viscose, als Extraktionsmittel für Öle, zur Darstellung des Tetrachlorkohlenstoffs und bei verschiedenen anderen Verwendungen.

Viele Reaktionen wurden zu diesem Zweck in Vorschlag gebracht. Davon sind die hauptsächlichsten: Die beiden von A. Vogel[1]) ausge-

[1]) Ann. der Chem. **86**, 369 (1853).

arbeiteten Verfahren, wovon die eine Reaktion auf Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Xanthogenat und die andere auf Abscheidung von Bleisulfat durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine heiße Mischung von Bleinitrat und Kalilauge beruht; die Reaktion mit Triäthylphosphin nach A. W. Hofmann[1]); die mit Phenylhydrazin von C. Liebermann und A. Seyewetz[2]); die mit Acetylacetonthallium von E. Kurowski[3]); die von P. Saccardi[4]) mit Bleiseife und alkoholischer Kalilauge; die Reaktion mit Natriumazid und Jod von F. Feigl und E. Chargaff[5]) und die mit dem Ilosvayschen Reagens von J. A. Pierce[6]), außer mehreren anderen Reaktionen, die sich jedoch im Grunde genommen auf Abänderungen der bereits angegebenen beschränken. Mit solchen Reaktionen haben sich, besonders hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit, F. Feigl und K. Weisselberg[7]) beschäftigt, die ebenfalls zwei weitere Reaktionen vorgeschlagen haben, und zwar eine, die sich zur Erkennung des Schwefelkohlenstoffs der Hectorschen Base bedient, und eine andere, die Formaldehyd und Plumbit verwendet.

In dieser Mitteilung möchte ich eine weitere, mit Vorteil zur Erkennung des Schwefelkohlenstoffs anwendbare Reaktion mitteilen, und zwar die Reaktion zwischen Piperazin und Schwefelkohlenstoff.

Im Gegensatz zu den primären und sekundären Aminen, die, wenn sie mit Schwefelkohlenstoff reagieren, ein in Alkohol lösliches Aminthio-sulfocarbamat geben, das mit verschiedenen Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen bildet, reagiert das Piperazin, ein bisekundäres Amin, in konzentrierter alkoholischer Lösung mit dem Schwefelkohlenstoff unter Wärmeentwicklung, wobei ein gelblichweißer Niederschlag entsteht.

Mit dieser Reaktion haben sich schon Albrecht Schmidt und G. Wichmann[8]) und in der Folge W. Herz[9]) befaßt, indem sie den Niederschlag, der als Additionsprodukt eines Moleküls Piperazin mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff $C_4H_{10}N_2 \cdot CS_2$ betrachtet werden darf, isolierten und analysierten.

Letzthin hat R. Charonnat[10]) die Umsetzung nochmals geprüft und die Eigenschaften der Additionsverbindung, die sich im wesentlichen wie eine sehr schwache Säure verhält, beschrieben, indem er auch zwei Konstitutions-Schemata dafür vorschlug.

Bei den Untersuchungen hinsichtlich der Anwendung der erwähnten

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **13**, 1732 (1880). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 788 (1891); vgl. diese Ztschrft. **30**, 518 (1891). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 1078 (1910). — [4]) Giorn. Chim. ind. appl. **8**, 11, 315 (1926); vgl. auch diese Ztschrft. **83**, 96 (1931). — [5]) Diese Ztschrft. **74**, 376 (1928). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 227 (1929). — [7]) Diese Ztschrft. **83**, 93 (1931). — [8]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 3243 (1891). — [9]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1584 (1897). — [10]) Mitt. X. Intern. Kongr. f. Chem. Rom (1938), Chimica e Industria **20**, 283 (1938).

Reaktion zur Erkennung des Schwefelkohlenstoffs habe ich als Reagens eine 2%ige Piperazinlösung in 95%igem Äthylalkohol verwendet, wovon ich 2 oder 3 Tropfen zu 1 *ccm* der den Schwefelkohlenstoff enthaltenden Flüssigkeit hinzufügte. Anstatt nur in konz. Alkohol die Prüfung vorzunehmen, führte ich die Reaktion auch in Gegenwart von anderen Lösungsmitteln des Schwefelkohlenstoffs aus und konnte so feststellen, daß man das Additionsprodukt ebenfalls erhält, wenn man Lösungen von Schwefelkohlenstoff in Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Deka- und Tetra-hydronaphthalin benutzt. Außerdem erfolgt im Gegensatz zu einigen der zur Erkennung des Schwefelkohlenstoffs vorgeschlagenen Verfahren diese Reaktion nicht durch Schwefelwasserstoff; ferner wird kein Niederschlag durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thiophen abgeschieden.

Was die Reaktionsempfindlichkeit anbelangt, so ist zu bemerken, daß man noch eine deutlich sichtbare weiße Trübung erzielt, wenn man 2 Tropfen der alkoholischen 2%igen Lösung von Piperazin zu 1 *ccm* einer 0,05%igen Lösung von Schwefelkohlenstoff in 95%igem Alkohol hinzufügt, und zwar gestattet die Reaktion die Erkennung von 0,0005 *g* Schwefelkohlenstoff. In diesem Fall tritt jedoch die Trübung erst nach einem Stehen von einigen Minuten auf, während bei stärkeren Konzentrationen von Schwefelkohlenstoff der Niederschlag sofort ausfällt.

Nach den Vorschlägen von F. Feigl[1]) ist die Reaktion wie folgt gekennzeichnet: Erfassungsgrenze 500 γ, Grenzkonzentration 1:2000.

Die in Rede stehende Reaktionsempfindlichkeit ist jedoch, obwohl sie geringer ist als die mehrerer bereits vorgeschlagener Reaktionen, mehr als ausreichend für die meisten in der Laboratoriumspraxis vorkommenden Fälle. Außerdem ermöglicht sie nicht nur die Erkennung des Schwefelkohlenstoffs in Gegenwart von Thiophen und von Schwefelwasserstoff, sondern bietet auch eine leichte Lösung einiger analytischer Fragen, wie der Auffindung von Schwefelkohlenstoff in Kraftfahrstoffen[2]) und im Benzol[3]), auch wenn diese Flüssigkeiten eine durch Beimengungen verursachte Färbung aufweisen.

Im ganzen kann daher die Reaktion in zahlreichen Fällen nutzbringend verwertet werden.

Über die Möglichkeit, diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs zu verwenden, sind Untersuchungen im Gang.

Turin, Institut für Warenkunde der Kgl. Universität.

---

[1]) Mikrochemie **1**, 4 (1923); vgl. diese Ztschrft. **63**, 407 (1923); F. Feigl und K. Weisselberg a. a. O. — [2]) F. Spausta, Petroleum **26**, Nr. 28; Motorenbetrieb und Maschinenschmierung **3**, Nr. 7, 7 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2706 (1931). — [3]) P. Karpukhin, Journ. chem. Ind. (russ.) **6**, 963 (1929); durch Chem. Abstr. **24**, 3344 (1930).

Die Trennung von Kupfer und Zink mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Messings.

Von

Ing.-Chemiker **Imre Sarudi (v. Stetina).**

Mitteilung aus der Königlich Ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprikaversuchsstation in Szeged (Ungarn).

(Leiter: Königlicher Oberchemiker István Szanyi.)

[Eingegangen am 28. Oktober 1938.]

Die Abscheidung des Kupfers mit Natriumthiosulfat als KupferI-sulfid (Cu_2S) ist das Verfahren von G. Vortmann[1]). Versetzt man eine Kupferlösung mit Natriumthiosulfat, so entsteht zunächst farbloses Natriumcuprothiosulfat, woraus sich nach Ansäuern und Kochen der Lösung ein schwerer, schwarzer Niederschlag von KupferI-sulfid abscheidet. Dieser Vorgang kann mit folgenden Reaktionsgleichungen erklärt werden:

$$2\,CuSO_4 + 2\,Na_2S_2O_3 = Cu_2SO_4 + Na_2S_4O_6 + Na_2SO_4$$

$$Cu_2SO_4 + 2\,Na_2S_2O_3 = [Cu_2(S_2O_3)_2]\,Na_2 + Na_2SO_4$$

farblos

Kochen

$$[Cu_2(S_2O_3)_2]\,Na_2 \longrightarrow Cu_2S$$

Die Trennung des Kupfers vom Zink mit Natriumthiosulfat ist ebenfalls von G. Vortmann[2]) empfohlen worden. Diese Trennungsart ist bedeutend einfacher als die Schwefelwasserstoff-Trennung. Bei der letzteren muß — wie ja bekannt ist — der Schwefelwasserstoff zuerst in die stark saure, etwa 5% Salzsäure enthaltende Lösung eingeleitet werden, um ein Mitausfallen des Zinksulfids zu verhindern. Die Hauptmenge des Kupfers fällt dabei aus; der Rest wird durch nachträgliches Verdünnen der Fällungsflüssigkeit und weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt. Dies alles nimmt etwa 1½ Stdn. in Anspruch. Das Auswaschen des Cuprisulfidniederschlages muß zunächst mit salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser geschehen, um das Mitausfallen des Zinksulfids zu verhindern; danach wäscht man mit essigsaurem Schwefelwasserstoffwasser aus, um die Mineralsäure zu entfernen. Den Cuprisulfidniederschlag muß man während des Filtrierens vor Oxydation schützen, indem man den Analysentrichter nach jedem Aufguß bedeckt hält.

Von ähnlichen Umständlichkeiten ist die Natriumthiosulfat-Trennung vollkommen frei. Kupfer und Zink werden durch etwa ¼stündiges

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **20**, 416 (1881) und A. Orlowski, diese Ztschrft. **21**, 215 (1882). — [2]) Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse einschließlich der Elektroanalyse, 5. Aufl., S. 21 (1922).

Kochen mit Natriumthiosulfat vollständig getrennt. Der Niederschlag kann sofort filtriert werden; er läßt sich vorzüglich filtrieren, ja er gehört zu den am besten filtrierbaren Niederschlägen. Das Auswaschen geschieht mit reinem Wasser. Eine besondere Waschflüssigkeit ist nicht erforderlich, da das Kupfersulfür eine beständige Verbindung ist, vom Luftsauerstoff nicht oxydiert und auch nicht peptisiert wird. Fällen, Filtrieren und Auswaschen nehmen kaum mehr als $^1/_2$ Stde. in Anspruch.

Dies sind alles große Vorteile der Vortmannschen Trennung.

Vortmann erwähnt aber nicht, daß sich aus dem Filtrat des Kupfersulfürs bei weiterer Behandlung feinverteilter, unfiltrierbarer Schwefel reichlich abscheidet und die weitere Verarbeitung sehr erschwert. Und zwar scheidet sich reichlich Schwefel ab beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, auf Zugabe von Ammoniak und von Oxydationsmitteln. Deswegen empfehlen auch H. und W. Biltz[1]), bei Analyse des Kupfersteines das Kupfer mit Natriumthiosulfat nur dann abzuscheiden, wenn das Filtrat nicht mehr weiter verarbeitet werden soll.

Es ist mir auf einfache Weise gelungen, den Schwefel in dem Filtrat filtrierbar zu machen und den Trennungsvorgang somit schneller zu gestalten. Zu diesem Zweck dampft man das schwefelsaure Filtrat des Kupfersulfürs zur Trockne ein und erwärmt den Trockenrückstand, der zum großen Teil aus unfiltrierbarem Schwefel besteht, eine kurze Zeit, bis die feinverteilten Schwefelteilchen zusammenschmelzen. Nach Zugabe von kaltem Wasser scheidet sich beim Abkühlen grobkörniger Schwefel aus, der sich vorzüglich filtrieren läßt. Eine ausführlichere Beschreibung dieses Verfahrens findet sich weiter unten bei der Besprechung der Messinganalyse (S. 263).

Zur Bestimmung des Kupfers empfehle ich, das Kupfersulfür zu Oxyd zu verglühen, und das Oxyd mit Kaliumpyrosulfat aufzuschließen. In der wäßrigen Lösung der Aufschlußschmelze kann das Kupfer sehr genau jodometrisch bestimmt werden. (Die ursprüngliche Vortmannsche Methode, das Kupfersulfür nach dem Verfahren von H. Rose mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom zu erhitzen und als völlig reines Kupfersulfür auszuwägen, ist ein umständlicher Weg.)

Zur Trennung des Zinks von den in Messingproben stets vorhandenen kleinen Nickelmengen empfehle ich, zuerst das Nickel mit Dimethylglyoxim zu fällen und im Filtrat das Zink als Pyrophosphat zu bestimmen.

Im folgenden soll die Messinganalyse ausführlich besprochen werden. Ich halte es für zweckmäßig, nicht nur die Natriumthiosulfat-Trennung allein, sondern den ganzen, in meiner Praxis gut bewährten Gang der Analyse des Messings zu beschreiben.

---

[1]) Ausführung quantitativer Analysen, 1. Aufl., S. 306 (1930).

Etwa 2 *g* der Legierungsspäne wägt man in einen 200—300 *ccm* fassenden Kjeldahlkolben ein. Man übergießt die Legierung mit 20 *ccm* Wasser, stellt den Kolben mit einer Neigung von etwa 45° auf einen Babotrichter, verschließt die Kolbenöffnung mit einem kleinen Trichter und gießt durch den letzteren 5 *ccm* konz. Salpetersäure zu. Sobald die Reaktion nachgelassen hat (etwa nach 20 Min.), gibt man noch 5 *ccm* konz. Salpetersäure zu. Die Auflösung der letzten Reste beschleunigt man durch schwaches Erwärmen des Babotrichters. Die Dauer des Auflösungsvorganges beträgt etwa ¾ Stdn.

Den Kolbeninhalt gießt man in eine innen dunkle Porzellanschale über, spült den Kolben mit viermal 10 *ccm* Wasser nach und dampft die etwa 80 *ccm* betragende Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Man befeuchtet den Rückstand mit wenig konz. Salpetersäure und nimmt ihn in 50 *ccm* heißem Wasser auf. Nach kurzem Stehen filtriert man die Metazinnsäure auf ein „Blauband"-Filter von Schleicher & Schüll. Das trübe Filtrat läuft meistens schon nach dem zweiten Aufgießen klar ab. Das mit heißem Wasser ausgewaschene Filter wird verascht und das geglühte Zinndioxyd (SnO_2) gewogen.

Das mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzte Filtrat der Metazinnsäure wird in der innen dunklen Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Man lockert die Salzmasse mit einem Glasstab auf und erwärmt die Schale in einem Babotrichter mit einer kleinen Flamme, bis Schwefelsäuredämpfe gerade eben zu entweichen beginnen. Nach einigen Minuten läßt man erkalten und löst die Salzmasse unter gelindem Erwärmen in 50 *ccm* Wasser auf. Man filtriert das Bleisulfat nach vollständigem Abkühlen der Lösung auf ein „Weißband"-Filter von Schleicher & Schüll, fängt das Filtrat in einem 250 *ccm* fassenden Meßkolben auf, wäscht das Filter mit einer 1%igen Ammoniumsulfatlösung gut aus und füllt den Kolben zur Marke auf. Zur Bleibestimmung verascht man das Filter, glüht das Bleisulfat schwach und wägt.

Die Bestimmung des Kupfers, Zinks, Eisens und Nickels wird in 50 *ccm* der Stammlösung, die etwa 0,4 *g* Legierung entsprechen, vorgenommen.

Die 50 *ccm* der Stammlösung werden in einem 400 *ccm* fassenden Becherglas auf 100 *ccm* verdünnt und mit 10%igem Ammoniak bis zur beginnenden Trübung versetzt; der geringe Niederschlag wird in einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wiederum gelöst. Jetzt versetzt man die Lösung mit 50 *ccm* 10%iger Natriumthiosulfatlösung, wodurch die Lösung sich vollkommen entfärbt. Man säuert mit 20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (100 *ccm* Wasser + 20 *ccm* konz. Schwefelsäure) an, erhitzt unter stetem Umrühren zum Sieden, bedeckt das Glas mit einem Uhrglas und kocht etwa 15 Min. lebhaft, bis nach dem Kochen die über dem

Niederschlag befindliche Flüssigkeit wasserhell geworden ist. Nach einigen Minuten filtriert man durch ein „Schwarzband"-Filter von Schleicher & Schüll in eine Jenaer Abdampfschale. Den Niederschlag wäscht man mit heißem Wasser 6—7mal aus.

Zur Bestimmung des Kupfers bringt man den Niederschlag samt Filter in einen Quarztiegel (ein Quarztiegel eignet sich besonders gut für den Aufschluß, da der Vorgang durch die Tiegelwandung beobachtet werden kann) und verglüht das Kupfersulfür zu Oxyd. Jetzt vermengt man das erkaltete Oxyd mit der 10fachen Menge (etwa 3 *g*) Kaliumpyrosulfat, bedeckt den Tiegel mit einem gut schließenden Quarzdeckel und erhitzt zunächst mit kleiner, später mit etwas stärkerer Flamme, bis die anfangs brausende Schmelze ruhig fließt und der Tiegelboden schwach glüht. Der Aufschluß ist in einigen Minuten vollendet. Nach dem Erkalten spritzt man den Tiegeldeckel mit wenig heißem Wasser in ein 250 *ccm* fassendes Becherglas ab. Den Tiegelinhalt übergießt man mit einigen Kubikzentimetern heißen Wassers und stellt den Tiegel auf ein siedendes Wasserbad. Nach etwa 1½—2 Stdn. lockert sich die Salzmasse so weit auf, daß sie in das Becherglas, das die von dem Deckel abgespülten Teilchen enthält, übergespült werden kann. Die Lösung im Becherglas soll nicht mehr als 70—80 *ccm* betragen. Der Becherglasinhalt wird beim Erwärmen klar; er wird mit 1—2 ccm etwa 2 n-Essigsäure angesäuert und nach dem Erkalten nach Zugabe von 5 *g* Kaliumjodid mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator unter stetem Umrühren titriert. 1 ccm 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,006357 *g* Cu.

Zur Entfernung des Schwefels aus dem Filtrat des Kupfersulfürs dampft man die 250—300 *ccm* betragende klare (höchstens etwas trübe) Lösung in einer Jenaer Glasschale zur Trockne ein. Die mit einem Uhrglas bedeckte Schale erwärmt man sodann mit einer kleinen Flamme auf einem Asbestdrahtnetz, bis die Schwefelsäure, die den hauptsächlich aus Schwefel bestehenden Eindampfrückstand befeuchtet, eben zu sieden beginnt. Man nimmt nun die Schale ab und gießt nach 1—2 Min. durch den Schalenausguß etwa 10 *ccm* Wasser ein. Das Uhrglas wird abgespritzt und die Lösung mit einem Glasstab aufgerührt. Der Schwefel liegt jetzt schon grob krystallin vor; die Lösung ist aber noch getrübt von geringen Mengen kolloidem Schwefel. Diese Schwefeltrübe wird beseitigt, indem man die Glasschale auf das siedende Wasserbad stellt und nach einigen Minuten — sobald die Lösung Wasserbadtemperatur angenommen hat — unter Umrühren 8—10 *ccm* gesättigtes Bromwasser auf einmal zugibt. Der wenige kolloide Schwefel oxydiert sich augenblicklich. Nach etwa ¼ Stde. langem Erwärmen auf dem Wasserbad ist das überschüssige Brom vertrieben. Den Schaleninhalt filtriert man durch ein kleines Filter. Der grobkrystallinische Schwefel läßt sich vorzüglich filtrieren und das

Filtrat ist vollkommen blank. Das Filter wird mit heißem Wasser mehrmals ausgewaschen.

Aus der etwa 100 *ccm* betragenden Lösung wird zunächst das Eisen mit 15 *ccm* konz. Ammoniak gefällt, wobei der große Ammoniaküberschuß das Zink in Lösung hält. Um ein Ausfallen von Zinkhydroxyd zu verhindern, wird der Eisenniederschlag mit 3—4%igem Ammoniak ausgewaschen, sodann geglüht und als Fe_2O_3 gewogen. Liegt viel Eisen vor, so ist der Eisenniederschlag mit verdünnter Salzsäure zu lösen und durch nochmaliges Fällen zu reinigen.

Das Filtrat der Eisenfällung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad auf etwa 50 *ccm* eingeengt, mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert und mit etwa 0,2– 0,3 *g* Ammoniumacetat versetzt. Das Nickel fällt man aus der bis zum Sieden erhitzten Lösung mit 1 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung. Man filtriert gleich danach durch einen Jenaer Glasfiltertiegel (1 G 4), wäscht mit heißem Wasser aus und trocknet bei 110—120° 1 Stde. lang. Nach ½ Stde. wird gewogen. In dem Filtrat der Nickelfällung wird schließlich das Zink gefällt.

Die etwa 150 *ccm* betragende Lösung wird in einer dunklen Porzellanschale mit 1 *g* Ammoniumchlorid versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Sodann fällt man das Zink unter stetem Umrühren mit einer Lösung von 2 *g* Diammoniumphosphat in 20 *ccm* Wasser. Nach ¼ Stde. langem Erwärmen läßt man 10 Min. lang erkalten und filtriert danach durch einen Porzellanfiltertiegel. Gewaschen wird mit einer 1%igen Diammoniumphosphatlösung, bis das Filtrat keine Sulfatreaktion mehr gibt. Um das Ammoniumphosphat zu entfernen, wäscht man noch 3mal mit je 10 *ccm* kaltem Wasser aus. Der Niederschlag wird bei 100° getrocknet, der bedeckte Filtertiegel in einen Schutztiegel gestellt und mit einer etwa 1 *cm* hohen Flamme (4—5 *cm* vom äußeren Tiegelboden entfernt) erwärmt, bis beim Lüften des Tiegels kein Ammoniakgeruch mehr wahrgenommen werden kann. Die Flamme wird allmählich verstärkt und der äußere Tiegel schließlich mit einer kräftigen Teclu flamme bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Sehr bequem ist hier die Verwendung eines elektrischen Tiegelofens. Die Auswage erfolgt als Zinkpyrophosphat ($Zn_2P_2O_7$).

Die Kupfer-Zink-Trennung mit Natriumthiosulfat wurde zunächst an reinen Kupfer-Zinklösungen erprobt. Wie die in der Tabelle I (S. 265) mitgeteilten Analysendaten zeigen, ermöglicht das Verfahren eine vollkommene Trennung.

Als praktisches Beispiel soll die Zusammensetzung einer Messingprobe dienen, die durch drei Parallelanalysen nach obiger Vorschrift ermittelt worden ist (Tabelle II, S. 265).

Eine Messinganalyse läßt sich mit Hilfe der mitgeteilten Arbeitsvorschrift in 1½ Tagen bequem erledigen.

Tabelle I.
Kupfer-Zink-Trennungen mit Natriumthiosulfat.

Nr.	Gefunden Cu g	Berechnet Cu g	Differenz mg	Gefunden Zn g	Berechnet Zn g	Differenz mg
1	0,1510	0,1508	+ 0,2	0,1176	0,1174	+ 0,2
2	0,1310	0,1307	+ 0,3	0,1151	0,1150	+ 0,1
3	0,1496	0,1497	— 0,1	0,1310	0,1310	± 0
4	0,1332	0,1329	+ 0,3	0,1124	0,1122	+ 0,2
5	0,2522	0,2522	± 0	0,1602	0,1599	+ 0,3
6	0,2522	0,2520	+ 0,2	0,1611	0,1608	+ 0,3
7	0,2533	0,2536	— 0,3	0,1611	0,1607	+ 0,4
8	0,2528	0,2532	— 0,4	0,1591	0,1588	+ 0,3

Tabelle II.
Analyse einer Messingprobe.
Die Kupfer-Zink-Trennung wurde mit Natriumthiosulfat durchgeführt.

	1.	2.	3.
Kupfer . .	61,36 %	61,30 %	61,37 %
Zink . . .	37,81 „	37,76 „	37,79 „
Blei . . .	0,38 „	0,38 „	0,38 „
Zinn . . .	0,05 „	0,05 „	0,05 „
Eisen . . .	0,26 „	0,29 „	0,26 „
Nickel . .	0,10 „	0,12 „	0,10 „
	99,96 %	99,90 %	99,95 %

Chinaldinsäure als analytisches Reagens III.

Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer, Silber und Quecksilber.

Von

Priyadaranjan Rây und **Nihar Kumar Dutt**[1]).

[Eingegangen am 12. September 1938.]

In früheren Veröffentlichungen dieser Reihe[2]) ist der Gebrauch von Chinaldinsäure für die Bestimmung von Kupfer in Gegenwart von Cadmium, Blei, Kobalt, Nickel, Mangan, Arsen, Phosphor, Calcium,

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Elisabeth Egenolf. — [2]) P. Rây und M. K. Bose, diese Ztschrft. **95**, 400 (1933); P. Rây und A. K. Majundar, diese Ztschrft. **100**, 324 (1935).

Strontium, Barium und Magnesium sowie für die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Mangan, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Phosphor, Arsen, Eisen, Aluminium, Beryllium, Titan und Uran beschrieben worden. Eine Bestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer oder umgekehrt, wie sie beim analytischen Arbeiten so häufig gebraucht wird, mit Hilfe dieses Reagenses würde gewiß zu seiner Bedeutung beitragen. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist eine solche jedoch nicht möglich, weil das Zink mit dem Kupfer-Chinaldinat mitgefällt wird, obwohl das Zink-Chinaldinat in verdünnten Mineralsäuren löslich und das Kupfersalz unlöslich ist.

Wir haben aber nun gefunden, daß durch Anwendung von Thioharnstoff, der mit QuecksilberII, Silber und KupferI[1]) vollkommen beständige komplexe Kationen bildet, das Zink in Gegenwart dieser Metalle als Zink-Chinaldinat bestimmt werden kann.

Versuchsteil.

Chemisch reines Zink (Kahlbaum) wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Konzentration der Lösung durch Bestimmung des Zinks als Chinaldinat[2]) ermittelt.

Arbeitsverfahren: Das Kupfer, das als Cuprisalz vorliegt, wird zunächst mit Hilfe von Natriumbisulfit in essigsaurer Lösung in der Kälte zur Cuprostufe reduziert, weil andernfalls bei unmittelbarer Behandlung mit Thioharnstoff das Cupri-Ion einen Teil des letzteren unter Bildung des Cupro-Thioharnstoff-Komplexes oxydiert und ein Niederschlag von Schwefel oder schwefelreichen Verbindungen entsteht.

Die Kupfer und Zink enthaltende Lösung wurde neutralisiert und mit 2—5 *ccm* verdünnter Essigsäure versetzt. Dann wurde sie mit einer frisch bereiteten Lösung von 4—8 *g* Natriumbisulfit, je nach der Menge des anwesenden Kupfers, behandelt und darauf mit einer Lösung von 4—8 *g* reinem Thioharnstoff, ebenfalls entsprechend der vorliegenden Kupfermenge, versetzt. Das Gesamtvolumen der Lösung wurde dann durch Verdünnen mit Wasser auf 200—300 *ccm* gebracht, die Lösung auf dem Wasserbad erhitzt und das Zink durch tropfenweisen Zusatz einer 5%igen neutralen Lösung von Natrium-Chinaldinat im Überschuß unter beständigem Umrühren gefällt. Der Niederschlag wurde auf dem Wasserbad absitzen gelassen und dann 5—6mal durch Dekantieren mit heißem Wasser gewaschen, wobei das Waschwasser durch einen Goochtiegel abgegossen wurde. Schließlich wurde der Niederschlag in den Goochtiegel übergeführt und darin mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis er frei von Natrium-Chinaldinat war (Prüfung mit Ferrosalz). Der Tiegel mit dem Niederschlag wurde bei 125° C getrocknet, gewogen und das

[1]) G. Walter und E. Storfer, Monatsh. f. Chem. **65**, 21 (1935). — [2]) P. Rây und M. K. Bose, a. a. O.

Zink als $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2.H_2O$ berechnet (Zn = 15,29%). Die Ergebnisse sind in Tabelle I mitgeteilt.

Tabelle I.

Cu anwesend *g*	Zn anwesend *g*	Zink-Chinaldinat *g*	Zn gefunden *g*	Fehler *g*
0,3868	0,04820	0,3168	0,04818	— 0,00002
0,3868	0,02842	0,1868	0,02843	+ 0,00001
0,4835	0,01697	0,1112	0,01694	— 0,00003
0,2418	0,07070	0,4640	0,07062	— 0,00008
0,4835	0,01414	0,0928	0,01412	— 0,00002
0,4835	0,01980	0,1302	0,01981	+ 0,00001
0,4835	0,01414	0,0928	0,01412	— 0,00002
0,4835	0,02828	0,1859	0,02829	+ 0,00001

Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Quecksilber und Silber.

Verfahren: Die Lösung, die neben Zink Quecksilber oder Silber oder beide enthält, wurde neutralisiert und danach mit 2—5 *ccm* verdünnter Essigsäure behandelt. Dann wurde eine Lösung von 4—8 *g* Thioharnstoff, je nach der Menge des anwesenden Quecksilbers oder Silbers, hinzugefügt und das Gesamtvolumen mit Wasser auf etwa 300 *ccm* gebracht. Das Zink wurde hierauf aus der heißen Lösung durch tropfenweises Zufügen eines Überschusses von 5%iger neutraler Natrium-Chinaldinatlösung unter ständigem Umrühren gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und wie im oben beschriebenen Fall weiter behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Hg anwesend *g*	Zn anwesend *g*	Zink-Chinaldinat *g*	Zn gefunden *g*	Fehler *g*
0,4000	0,04846	0,3178	0,04846	—
0,4000	0,02829	0,1859	0,02830	+ 0,00001
0,4000	0,01415	0,0931	0,01417	+ 0,00002
0,6000	0,02126	0,1397	0,02126	—
0,7500	0,04245	0,2792	0,04249	+ 0,00004
0,5000	0,01415	0,0930	0,01416	+ 0,00001
0,7500	0,02263	0,1487	0,02263	—
0,7500	0,01415	0,0930	0,01416	+ 0,00001
0,8000 Ag	0,01415	0,0929	0,01414	0,00001
0,8000 Ag	0,01981	0,1301	0,01980	0,00001

Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer, Quecksilber oder Silber.

Verfahren: In diesem Fall wurde die Lösung, die Zink und Kupfer sowie Quecksilber oder Silber oder beide enthielt, zunächst mit einem Überschuß von Kaliumjodid behandelt, um das Quecksilber in komplexes Mercurijodid überzuführen und das Silber als Silberjodid zu fällen. Andernfalls würde der Zusatz von Natriumbisulfit die Quecksilber- und Silbersalze teilweise zu metallischem Quecksilber und Silber reduzieren, die in Thioharnstoff nicht löslich sind, während Silberjodid sich leicht in Thioharnstoff löst.

Die neutrale Lösung, die Zink und die oben genannten Metalle enthielt, wurde mit einem Überschuß von Kaliumjodid (8 *g*) behandelt. Zu dem Gemisch wurde eine frisch bereitete Lösung von Natriumbisulfit (4—8 *g*) und darauf eine Lösung von 4—8 *g* Thioharnstoff zugesetzt. Nach dem Vermischen wurde die Lösung mit 2—5 *ccm* verdünnter Essigsäure versetzt und schließlich auf 200 *ccm* verdünnt. Das Zink wurde nun, wie bereits beschrieben, aus der heißen Lösung gefällt. In Tabelle III sind die Resultate wiedergegeben.

Tabelle III.

Cu anwesend *g*	Hg anwesend *g*	Zn anwesend *g*	Zink-Chinaldinat *g*	Zn gefunden *g*	Fehler *g*
0,4800	0,5000	0,02843	0,1872	0,02844	+ 0,00001
0,4800	0,7500	0,01415	0,0930	0,01415	—
0,4800	0,7500	0,02024	0,1328	0,02022	— 0,00002

Calcutta, Anorganisch-Chemisches Laboratorium, University College of Science.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Alkoholergiebigkeit von Getreide und Kartoffeln. Über die Bestimmung der Alkoholergiebigkeit verschiedener Getreidearten und über die polarimetrische Stärkebestimmung hat M. Rüdiger[1]) eine Arbeit veröffentlicht. Um die Beziehungen zwischen dem Stärkegehalt und der Alkoholergiebigkeit festzustellen, wurden

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 59 (1933).

zuerst die polarimetrischen Methoden von E. Ewers[1]) und von Lintner-Schwarcz[1]) miteinander verglichen. Bei jeder Methode zeigten die Einzelbestimmungen untereinander nur geringe Unterschiede, während die Methode nach Ewers um 0,75% höhere Werte gab, als die nach Lintner-Schwarcz. Die Gärversuche wurden mit Mais ausgeführt; dabei wurde eine mit Schwefelsäure gereinigte Preßhefe zur Vergärung verwendet. Als zweckmäßigste Arbeitsweise erwies sich nachfolgendes Verfahren: Man mischt 25 *g* auf der Seckmühle fein gemahlenen Mais in einem 500 *ccm*-Kolben mit 160—170 *ccm* Leitungswasser, verschließt mit einem Wattebausch und erhitzt im Autoklaven 1 Stde. bei 3 Atm. oder 3 Stdn. bei 2 Atm. Dann kühlt man die Mischung auf 80° ab, spült 0,75 *g* fein gemahlenes Darrmalz mit 20 *ccm* sterilem Leitungswasser hinzu und erhitzt 15—20 Min. auf 75—80°. Dann kühlt man auf 60° ab, setzt noch 3 *g* Darrmalz auf dieselbe Weise hinzu und verzuckert 2 bis 2,5 Stdn. bei 58—60° bis zum Verschwinden der Jodreaktion. Der fertigen Maische setzt man 0,75 *ccm* einer verdünnten Formalinlösung (1:10) hinzu und kühlt die Mischung auf 30° ab. Zur Reinigung der Hefe verrührt man 2 *g* Preßhefe mit 20 *ccm* 2%iger Schwefelsäure in einem Zentrifugierröhrchen, läßt sie 2 Stdn. stehen und zentrifugiert dann. Man gießt die Schwefelsäure ab, rührt den Rückstand mit 20 *ccm* sterilem Leitungswasser an und gibt alles zu dem Gärversuch hinzu. Nach Aufsetzen eines mit Schwefelsäure gefüllten Gärröhrchens überläßt man die Maische etwa 3 Tage bei 25—28° der Gärung, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Danach prüft man mikroskopisch auf Stäbchenbakterien, deren Anwesenheit eine Kontrolle des Säuregehalts erfordert. Dieser darf sich nur so weit erhöht haben, wie einem Mehrverbrauch von höchstens 0,2 *ccm* n-Natronlauge auf 20 *ccm* Maische gegenüber dem Säuregehalt der verzuckerten Maische entspricht. Darauf erfolgt die Destillation in ein 200 *ccm*-Meßkölbchen und die pyknometrische Bestimmung des Alkoholgehaltes im Destillat. Von dem erhaltenen Alkoholwert ist der Alkoholwert für 3,75 *g* Darrmalz abzuziehen. Diesen Wert erhält man durch Verzuckerung von 25 *g* Malz in 200 *ccm* sterilem Leitungswasser bei 60° und weitere Behandlung des Produktes wie oben gesagt. Die erhaltene Alkoholausbeute wird dann auf 100 *kg* Ausgangsmaterial umgerechnet.

Da die Alkoholausbeuten den Stärkewerten parallel liefen, konnte für Mais eine rechnerische Ermittelung der Alkoholergiebigkeit aus den polarimetrischen Stärkebestimmungen abgeleitet werden. Die weiteren Versuche ergaben, daß die für Mais ausgearbeiteten Tabellen auch auf Dari-Sorten angewendet werden können, während Roggen höhere Alkoholausbeuten ergab als den Stärkebestimmungen entsprachen. Im Durchschnitt konnte für Roggen auf 100 *kg* polarimetrisch bestimmter Stärke eine Ausbeute von 66 *l* Alkohol angenommen werden. Auch für Kartoffelflocken kann man aus 100 *kg* bestimmter Stärke eine Alkoholausbeute von 60 *l* annehmen, obwohl bei diesem Material die Ausbeuten recht schwankend waren.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **59**, 36, 202 (1920).

Dagegen haben B. Lampe, K. Deplanque und E. Roehrich[1]) nachfolgende Arbeitsweise zur Ermittelung der Alkoholergiebigkeit von Kartoffelflocken bekanntgegeben: Man kocht 25 *g* Kartoffelflocken mit 200 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Salzsäure in einem Literkolben mit Steigrohr 2,5 Stdn. im siedenden Wasserbade. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Lauge, setzt 5 *ccm* n-Schwefelsäure sowie 5 *ccm* eines mit Wasser verdünnten und aufgekochten Hefeextraktes und 5 *g* aufgeschlämmte Reinhefe hinzu, füllt auf 500 *ccm* auf und überläßt die Mischung 3 Tage bei 30° der Gärung. Danach bestimmt man wie üblich den Alkohol in 100 *ccm* eines Destillates, welches man aus 200 *ccm* des Gärgutes nach dessen Neutralisation mit Lauge gewinnt. W. Dehio.

Zuckeruntersuchung. Zur Bestimmung der Zucker hat S. Rothenfußer[2]) einen neuen Weg beschritten. Das ausgearbeitete Verfahren beruht auf der Eigenschaft der Zucker, mit starken Basen Saccharate zu bilden, die in statu nascendi aus methylalkoholischer Lösung sofort ausgeschieden werden, so daß man aus dem Überschuß der verwendeten Base den Zuckergehalt berechnen kann. Die Methode hat auch noch den Vorteil, daß sie in der Kälte ausgeführt wird und keine besonderen Reagenzien erfordert. Rothenfußer benutzt dazu eine 0,25 n-Baritlauge, die er durch Lösen von Bariumhydroxyd in reinstem 100%igen Methylalkohol herstellt. Da Bariumhydroxyd sich in Methylalkohol etwa 5mal leichter auflöst als in Wasser, so kann man sich leicht eine n-Baritlauge herstellen, aus der sich dann bequem die schwächeren Laugen bereiten lassen. Wie Rothenfußer festgestellt hat, sind die Erdalkaliverbindungen aller in Frage kommenden Zuckerarten in hochprozentigem Methylalkohol unlöslich; es muß daher bei der Zuckerbestimmung dafür gesorgt werden, daß die Fällung in möglichst konzentrierter methylalkoholischer Lösung durchgeführt wird, um jede Dissoziation zu verhindern.

Zur Bestimmung der Saccharose wird folgende Arbeitsweise angegeben: Man gibt 10 *ccm* einer 10%igen Saccharoselösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben, versetzt sie mit 30 *ccm* reinstem 100%igen Methylalkohol, mischt und läßt in dünnem Strahl langsam 40 *ccm* einer methylalkoholischen 0,25 n-Baritlauge zulaufen, wobei der Kolbeninhalt ständig lebhaft umgeschwenkt wird. Nach dem Laugezusatz füllt man mit Methylalkohol auf 100 *ccm* auf, mischt, setzt bei Kontraktion noch Methylalkohol hinzu, mischt nochmals, läßt kurze Zeit stehen und filtriert. Während der Filtration bedeckt man den Trichter mit einer Glasplatte. Die ersten Anteile des Filtrats gibt man nochmals auf das Filter zurück; dann entnimmt man dem klaren Filtrat 50 *ccm* und titriert diese mit 0,25 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein. Da unter diesen Arbeitsbedingungen das Molekularverhältnis von Zucker zu Hydroxyd sich wie 1:1 verhält, so entspricht 1 Gewichtsteil Bariumhydroxyd 2 Gewichtsteilen Disaccharid und 1 Gewichtsteil Monosaccharid.

[1]) Ztschrft. f. Spiritus-Ind. **59**, 341 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 745 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 182 (1933).

Da 1 *ccm* 0,25 n-Bariumhydroxydlösung 0,02137 *g* Bariumhydroxyd enthält, so entsprechen 2mal 0,02137 *g* 0,04274 *g* Disaccharid (Saccharose). Den Säuregrad des Methylalkohols muß man natürlich von der verbrauchten Laugenmenge in Abzug bringen; er läßt sich ein für allemal durch Titration des Methylalkohols feststellen.

Zur Bestimmung von Milchzucker in Milch gibt man 30 *ccm* Milch in einen 150 *ccm*-Meßkolben und vermischt sie mit etwa 100 *ccm* reinstem Methylalkohol. Durch starkes Umschütteln erreicht man eine feinste Verteilung der Milch und einen rasch und gut abfiltrierbaren Niederschlag. Man füllt zur Marke auf, schüttelt wiederum, läßt etwas stehen und filtriert. In 75 *ccm* des klaren Filtrates (= 15 *ccm* Milch) bestimmt man zuerst den Säuregrad durch Titration mit der methylalkoholischen 0,25 n-Baritlauge gegen Phenolphthalein. Dann setzt man wie oben gesagt 40 *ccm* der Baritlauge hinzu, füllt mit Methylalkohol auf 150 *ccm* auf und stellt die Flüssigkeit nach dem Durchmischen genau auf die Marke ein. Man filtriert noch einmal und benutzt 100 *ccm* des Filtrats (= 10 *ccm* Milch) zur Rücktitration mit 0,25 n-Säure. Die Berechnung ist hier etwas anders. Da 40 *ccm* Lauge in der 150 *ccm* betragenden Flüssigkeit enthalten waren, so entsprechen die 100 *ccm* Filtrat (10 *ccm* Milch) 26,66 *ccm* 0,25 n-Lauge. Sind zur Rücktitration 14,9 *ccm* 0,25 n-Salzsäure verbraucht, so sind mithin 11,76 *ccm* der Lauge vom Milchzucker gebunden worden. Das Verhältnis von Bariumhydroxyd: Milchzucker ist 1:2. Somit erhält man aus 0,0427 *g* Disaccharid durch Multiplikation mit 11,76 5,02% Milchzucker.

Die Methode gestattet auch die Rückgewinnung der als Saccharate ausgefällten Zucker.

Die Krystallformen der verschiedenen Osazone und Hydrazone, die er zur Unterscheidung verschiedener Zuckerarten erhalten hat, beschreibt M. Wagenaar[1]). Die Versuche wurden mit Arabinose, Xylose, Rhamnose, Fructose, Glucose, Mannose, Galactose, Saccharose, Maltose, Zellobiose, Lactose, Melibiose, Raffinose und Melezitose ausgeführt und als Reagenzien dabei Phenylhydrazin, Methylphenylhydrazin, Diphenylhydrazin sowie Nitro- und p-Bromphenylhydrazin in verschiedenen Zusammensetzungen verwendet. Der Arbeit sind außer der Beschreibung der Krystallformen noch Mikrophotogramme einiger Hydrazone beigegeben. W. Dehio.

Zur Bestimmung von Histidin in Bierwürzen beschreiben E. Schild und F. Stricker[2]) eine colorimetrische Methode. Histidin gibt mit diazotierter Sulfanilsäure eine Rotfärbung, welche jedoch auch von Proteinen veranlaßt wird. Zur Fällung des Histidins in Malzauszügen und Bierwürzen verwendet man daher am besten die Quecksilbermixtur nach K. Hinsberg und D. Laszlo[3]) in borathaltiger Lösung. Da die Auflösung des Histidinniederschlages meist eine trübe Flüssigkeit ergibt, die jeden Farbvergleich stört, so kuppelt man mit diazotiertem p-Amino-

[1]) Pharm. Weekbl. **71**, 229 (1934). — [2]) Chemiker-Ztg. **60**, 938 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 316 (1935).

benzoesäure-Äthylester. Dabei entsteht ein tiefroter Farbstoff, den man der Lösung durch Ausschütteln mit einem Gemisch von Amylalkohol und Äther entzieht. Dieses Verfahren ist bei kolloidfreien Flüssigkeiten gut anwendbar, bei Bierwürzen jedoch bildet sich an der Trennungslinie des Extraktionsmittels eine Haut, die den Farbstoff zurückhält.

W. Dehio.

Zur Spezifität des Phenolreagenses nach Folin-Ciocalteu für die Tryptophanbestimmung bemerken E. Schild und C. Enders[1]), daß dieses Reagens mit physiologischen Flüssigkeiten und Naturprodukten leicht eine Blaufärbung gibt. Es ist daher nur mit Vorsicht anzuwenden und gibt bei Eiweißhydrolysaten, Würze und Bier keine zuverlässigen Werte. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. L. Hänel.

Sulfonierte Öle. Eine schnell durchführbare Methode zur quantitativen Trennung der verschiedenen Inhaltsstoffe in sulfonierten verseifbaren Ölen hat R. Hart[2]) ausgearbeitet. Sie erstreckt sich auf die drei Stoffgruppen sulfoniertes Öl, freie Fettsäuren und Neutralfette. Zumischungen von Mineralölen oder von Wasser wirken nicht störend; ebenso ist die Methode für die Sulfonierungsprodukte verschiedenster Art anwendbar. Ein vollständiger Trennungsgang erfordert einen Zeitaufwand von 4 Stdn.

a) Bestimmung des sulfonierten Ölanteils. 10 *g* der Probe werden nach Verdünnen mit 25 *ccm* Wasser in einem 250 *ccm* fassenden Scheidetrichter mit 50 *ccm* Äther und 5 Tropfen Methylorangelösung geschüttelt, und dabei wird so viel 0,5 n-Schwefelsäure zugegeben, daß die untere Schicht schwach rosa bleibt. Nach weiterem Schütteln läßt man die beiden Schichten sich trennen. Überschüssiges Wasser führt leicht zu einer Emulsionsbildung, die durch Zugabe von 5—15 *ccm* Alkohol wieder zerstört werden kann. Die wäßrige Schicht wird daraufhin noch zweimal nacheinander mit je 25 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Nunmehr werden zu der wäßrigen Lösung 10 *g* festes Natriumchlorid, 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1%ig) sowie 50 *ccm* Äther zugegeben, und sie wird mit 0,5 n-Natronlauge titriert, bis sie auch nach kräftigem Schütteln eine schwache Rosafärbung beibehält. Nach Zugabe von 5 Tropfen Methylorangelösung wird 0,5 n-Schwefelsäure zugetropft, bis die untere Schicht erneut schwach rosa gefärbt wird. Die ätherische Schicht wird zur Trockne abgedampft und im Rückstand das organisch gebundene Schwefeltrioxyd durch Säuretitration bestimmt; die gleichzeitig enthaltenen Fettstoffe werden ebenfalls ermittelt.

b) Bestimmung der freien Fettsäuren. Zu den vereinigten ätherischen Auszügen von a), die die freien Fettsäuren und Öle enthalten,

[1]) Chemiker-Ztg. **60**, 938 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 177 (1937).

gibt man 25 *ccm* konz. Kochsalzlösung, 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 10 *ccm* Alkohol zu und neutralisiert die freien Fettsäuren sorgfältig mit 0,5 n-Natronlauge unter kräftigem Schütteln. Nunmehr wird festes Kochsalz zugefügt, bis dieses sich nicht mehr auflöst, und die untere Schicht abgetrennt. Die ätherische Schicht wird mit 50 *ccm* Wasser ausgeschüttelt und der wäßrige Auszug daraufhin zweimal in gleicher Weise mit je 25 *ccm* Äther behandelt.

Zu den vereinigten wäßrigen Lösungen, die die neutralisierten Fettsäuren enthalten, werden 50 *ccm* Äther, 10 *g* festes Natriumchlorid und 5 Tropfen Methylorangelösung zugegeben; die Lösung wird dann unter kräftigem Schütteln mit 0,5 n-Schwefelsäure auf Rotfärbung titriert. In dem Äther wird zur Korrektion der Ergebnisse anschließend noch der Gehalt an Schwefeltrioxyd und Öl festgestellt.

c) Bestimmung der Neutralfette. Zu der ätherischen Lösung von b) werden 25 *ccm* konz. Kochsalzlösung und 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung zugegeben; falls es notwendig ist, werden etwa in der Lösung enthaltene freie Fettsäuren mit 0,5 n-Natronlauge neutralisiert. Daraufhin wird die Lösung unter kräftigem Schütteln mit 0,5 n-Schwefelsäure gegen Methylorange als Indikator titriert. Nach weiterer Kochsalzzugabe wird die ätherische Schicht abgedampft, und im Rückstand werden gebundenes Schwefeltrioxyd sowie etwaige Neutralfette in der üblichen Weise zwecks Korrektion der Ergebnisse nachbestimmt.

Die Anwendbarkeit der Methode wird in der Originalarbeit durch die Anführung von Versuchsergebnissen, die mit sulfoniertem Olivenöl und Ricinusöl erhalten worden sind, ausführlich dargelegt. Im einzelnen wird ferner auf den Reaktionsmechanismus bei der Sulfonierung der Öle näher eingegangen.

Für die Bestimmung der freien Schwefelsäure in sulfonierten Ölen wird nach einem Vorschlag von P. Huc[1]) eine Ölprobe mit warmem destillierten Wasser ausgewaschen, die Waschflüssigkeit zwischen zwei Kupferelektroden elektrolysiert, filtriert und im Filtrat die freie Schwefelsäure in üblicher Weise als Bariumsulfat bestimmt.

Ergänzend zu der soeben erwähnten Arbeit hat P. Huc[2]) noch darauf hingewiesen, daß die Auswaschung der freien Schwefelsäure aus dem sulfonierten Öl durch sehr intensives Schütteln mit siedendem destillierten Wasser erfolgen muß. Das Verhältnis Öl zu Wasser soll 1:2 betragen.

Für die Wasserbestimmung in sulfonierten Ölen durch Destillation ist nach D. Burton und G. F. Robertshaw[3]) die Verwendung von technischem Heptan gemäß dem Vorschlag von F. G. H. Tate und L. A. Warren[4]) der von Xylol vorzuziehen.

---

[1]) Halle aux Cuirs Suppl. techn. 1936, S. 222; durch Chem. Zentrbl. **108**, I. 778 (1937). — [2]) Halle aux Cuirs Suppl. techn. 1936, S. 269; durch Chem. Zentrbl. **108**, I. 2524 (1937). — [3]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **20**, 495 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I. 3086 (1937). — [4]) Analyst **61**, 367 (1936).

Für die maßanalytische Bestimmung von Mineralöl-δ-sulfonsäuren, die bei der Raffination von Vaseline und von flüssigem Paraffin mit rauchender Schwefelsäure entstehen und als Fettspalter Verwendung finden, hat P. Eisenstein[1]) folgendes Verfahren ausgearbeitet. Es beruht auf der Unlöslichkeit dieser Kupfersulfonate in Wasser. 1—2 *g* der Sulfonsäuren werden in 50—100 *ccm* Wasser gelöst und hierzu wird überschüssige 0,1 n-Kupfersulfatlösung zugegeben, bis die überstehende Flüssigkeit klar wird. Diese wird abdekantiert und der Rückstand mit 25 *ccm* heißem Wasser nachgewaschen. In dem Filtrat wird das Kupfersulfat bestimmt, indem man 1—2 *g* Kaliumjodid auflöst und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke auf Farblos titriert. Das mittlere Molekulargewicht der δ-Sulfonsäuren beträgt nach der Untersuchung von acht Fettkontaktspaltern etwa 411. In manchen Spaltern befinden sich daneben noch γ-Sulfonsäuren, deren Kupfersalze in Wasser löslich sind. H. Brückner.

Die Löslichkeit von Seignettesalz hat R. D. Schulwaß-Ssorokina[2]) nachgeprüft. Diese ergab sich je 100 *g* Wasser zu folgenden Werten: bei 0^0 42 *g*, 16^0 82 *g*, 29^0 140 *g* und 40^0 225 *g*. Es gilt somit die empirisch gefundene Beziehung $\eta = 42 + 0{,}12\,t^2$, worin η die Löslichkeit in Grammen je 100 *g* Wasser, t die Temperatur in ^{0} C bedeutet. H. Brückner.

Die Bestimmung des Wassergehaltes im Divinylrektifikat durch Ermittlung der Trübungstemperatur ist nach Untersuchungen von J. I. Wtorowa[3]) nur für Wassergehalte bis herab zu 0,05% möglich. Zu diesem Zweck wird die Probe nach Abkühlen mit einem Kohlensäure-Acetongemisch und nachfolgendem Erwärmen auf 45^0 langsam unter Rühren gekühlt, bis die Trübung beginnt. Die Löslichkeit des Wassers in Divinyl wird stark beeinflußt durch einen etwaigen Alkohol- oder Äthergehalt des Kohlenwasserstoffs. Wasserbestimmungen in Divinyl mit Calciumcarbid sind bei einer Genauigkeit von 0,014% für Wassergehalte oberhalb 0,02% möglich. In diesem Fall wird das entwickelte Acetylen in Ilosvay-Reagens unter Bildung von Acetylenkupfer absorbiert.

Der Wassergehalt im Divinylrektifikat kann nach W. P. Schatalow[4]), ferner auch nach der Methode von K. R. Dietrich und C. Conrad[5]) durch Einwirkung von Magnesiumnitrid bestimmt werden. Die Reaktion

$$Mg_3N_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Mg(OH)_2 + 2\,NH_3$$

erfolgt quantitativ, so daß der Analysenfehler nur 0,015% beträgt.
H. Brückner.

Eine neue colorimetrische Bestimmungsmethode für die Ermittlung des Gehaltes von Gasen oder von Motortreibstoffen an Schwefelkohlenstoff ist von der South Metropolitan Gas Company[6]) ausgearbeitet

[1]) Przemysl naftowy **11**, 322 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1857 (1937). — [2]) Journ. physik. Chem. (russ.) **5**, 1438 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2128 (1936). — [3]) Synthet. Kautschuk (russ.) **5**, Nr. 4, 29 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2244 (1936). — [4]) Synthet. Kautschuk (russ.) **5**, Nr. 4, 31 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2244 (1936). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **89**, 236 (1932). — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 287 T (1937).

worden. Die bisher übliche Methode[1]) zur colorimetrischen Bestimmung geringer Mengen Schwefelkohlenstoff in Gasen beruht auf der Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Diäthylamin in alkoholischer Lösung unter Bildung der Diäthyldithiocarbaminsäure, die mit Kupfersalzen eine grünlich-braune Farbreaktion gibt. In der vorliegenden Mitteilung werden gewisse Nachteile dieser Methode durch eine abgeänderte Arbeitsweise beseitigt.

Das leichtflüchtige Diäthylamin (Kp. 65°) wird durch das höher siedende Piperidin (Kp. 105°) ersetzt, an Stelle des verhältnismäßig teuren absoluten Äthylalkohols wird Monochlorbenzol als Lösungsmittel verwendet. Da beim Abschätzen des Farbtons der Lösung Fehler unvermeidlich sind, werden die Lösungen in einem photoelektrischen Colorimeter untersucht.

Das Colorimeter besteht aus einem Gehäuse mit drei senkrecht übereinander angeordneten Fächern. Am Boden befindet sich eine 6-Volt-6-Wattlampe, die zur Erzielung eines parallelen Strahlenbündels im Brennpunkt eines parabolischen Spiegels angeordnet ist. Das in der Mitte des Gehäuses durch eine 10%ige Kupfersulfatlösung gefilterte Licht trifft im oberen Teil der Apparatur auf die zu untersuchende Lösung. Das von dieser durchgelassene Licht gelangt dann auf eine lichtempfindliche Zelle, die mit einem Mikroampèremeter verbunden ist. Zuerst wird eine Blindprobe in den Strahlengang gestellt und durch Veränderung der Lichtintensität mittels einer unter dem Prüftisch befindlichen Irisblende ein Photostrom von 100 Mikroampère (b_1) eingestellt. Dann wird die schwefelkohlenstoffhaltige Lösung auf den Prüftisch gebracht und das Mikroampèremeter abgelesen (a). Um Fehler auszuschließen, die durch geringe Schwankungen der Lichtintensität entstehen können, wird die Messung mit der Blindprobe wiederholt (b_2). Sind a, b_1 und b_2 die Ablesungen des Mikroampèremeters, so beträgt das Lichtdurchlässigkeitsvermögen der schwefelkohlenstoffhaltigen Lösung gegenüber der Blindprobe, ausgedrückt in %: $\frac{200 \cdot a}{b_1+b_2}$. Das Ergebnis stellt das Verhältnis des Lichtdurchlässigkeitsvermögens der beiden Lösungen dar und ist deshalb in gewissen Grenzen von der Intensität des Lichtes unabhängig. Durch Ausführung mehrerer Bestimmungen mit Lösungen von bekanntem Schwefelkohlenstoffgehalt gelingt es, eine Eichkurve für das Instrument aufzustellen, indem die Logarithmen des obigen Ausdrucks gegen die entsprechenden Schwefelkohlenstoffmengen graphisch aufgetragen werden.

Als Reagenzien für die Schwefelkohlenstoffbestimmung dienen jeweils 20 *ccm* einer 1%igen Lösung von Piperidin in Chlorbenzol und 5 *ccm* einer 0,25%igen Lösung von Kupferoleat gleichfalls in Chlorbenzol.

Um die Wirksamkeit der 1%igen Piperidinlösung für die Absorption von Schwefelkohlenstoffdampf aus Gasen zu prüfen, wurden einem Stick-

[1]) N. Tischler, vgl. diese Ztschrft. **97**, 127 (1934).

stoffstrom bekannte Mengen Schwefelkohlenstoff zugefügt, und das Gas wurde durch eine mit 20 *ccm* der Absorptionsflüssigkeit gefüllte Waschflasche geschickt. Nach Zusatz der Kupferlösung wurde die colorimetrische Messung durchgeführt und der Schwefelkohlenstoffgehalt aus der Eichkurve abgelesen. Betont wird die gute Wiederholbarkeit der erhaltenen Werte.

Während die Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Piperidin unter den Versuchsbedingungen beständig ist, ist das Kupfersalz verhältnismäßig unbeständig, was sich bei längerem Stehen der Lösung über ½ Stde. hinaus durch ein Verblassen des Farbtons der Lösung zu erkennen gibt. Bei längerem Durchleiten des Gases durch die Absorptionslösung über ½ Stde. hinaus darf die Kupferoleatlösung deshalb erst unmittelbar vor der colorimetrischen Messung zugefügt werden.

Da die neue Methode insbesondere für die Schwefelkohlenstoffbestimmung im Kokereigas bestimmt ist, wird noch kurz etwas über den Einfluß der in diesem gegebenenfalls vorkommenden Verunreinigungen gesagt. Das Kohlenoxysulfid gibt eine ähnliche Farbreaktion wie der Schwefelkohlenstoff. Diese Verbindung ist jedoch sehr unbeständig. Schon nach 5 Min. können nur noch 10—20 % der zugesetzten Menge Kohlenoxysulfid colorimetrisch nachgewiesen werden. Der Einfluß der im Steinkohlengas nur in geringen Mengen vorkommenden Mercaptane ist zu vernachlässigen. Thiophen zeigt keine Reaktion. Schwefelwasserstoff muß zuvor aus dem Gas entfernt werden, da andernfalls eine Ausfällung von Kupfersulfid eintreten würde.

Die vorliegende Methode kann auch für die Schwefelkohlenstoffbestimmung in Benzol und Kohlenwasserstoffölen herangezogen werden, wobei in diesem Falle eine gemessene Menge dem Reagenziengemisch zugefügt und in ganz entsprechender Weise die colorimetrische Bestimmung durchgeführt wird. H. Brückner.

Die von ihm ausgearbeitete Bestimmungsmethode des Glycerins durch Acetylieren[1]) hat V. Boulez[2]) nunmehr auch auf die Glycerinbestimmung in verdünnten Lösungen ausgedehnt. Zu diesem Zweck werden beispielsweise 15 *ccm* der 10%igen Glycerinlösung mit 50 *ccm* Xylol und 90 *g* Essigsäureanhydrid 3 Stdn. lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung werden zu der Lösung nacheinander 50 *ccm* Wasser und langsam 140 *g* Natriumbicarbonat zugegeben. Das abgeschiedene Xylol- und Estergemisch wird in der früher beschriebenen Weise weiter behandelt. H. Brückner.

Baumaterialien. Über den kolloidchemischen Charakter der gemischten Baumaterialbindemittel und über eine Methode zur Bestimmung der optimalen Verhältnisse der sie zusammensetzenden Komponenten hat M. A. Reschetnikow[3]) berichtet. Die Oberflächeneigenschaften der einzelnen Bestandteile der Baumaterialien, die in der

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 212 (1935). — [2]) Ind. chim. belge [2] **7**, 439 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1592 (1937). — [3]) Colloid-Journ. (russ.) **1**, 525 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 404 (1937).

konzentrierten Suspension zur Auswirkung kommen, lassen sich wie folgt unterteilen: a) Die zusammengesetzten Bindemittel bilden stets ein Gemisch grobdisperser Bestandteile. b) Es besteht die Voraussetzung, daß die Oberflächen einzelner Bestandteile nach dem Benetzen mit Wasser mit elektrischen Ladungen verschiedenen Vorzeichens behaftet sind (positiv geladene Stoffe: Portlandzement, Kalk, Gips und hydraulischer Kalk; negativ geladene Stoffe: Tripel, Tone, geglühte Tone, Kalkmergel und Kohlenschlacke). c) Bei der Zubereitung der konzentrierten Suspensionen erfolgt eine gegenseitige Koagulation. d) Das Verhältnis der Bestandteile, bei dem die konzentrierte Suspension dem isoelektrischen Punkt sehr nahe kommt, entspricht dem Höchstwert der Haftfestigkeit der suspendierten Teilchen und wird unmittelbar nach der Bestimmung des Minimums für den reziproken Wert des Grades der gegenseitigen Verdichtung gemessen. Die gegenseitige Verdichtung stellt das Verhältnis der Dichte des erhaltenen Baumaterialbindemittels zu dem Durchschnittswert der Dichten der Einzelbestandteile dar. Dieses Verhältnis bestimmt auch den Höchstwert der Festigkeit für das Ende der Erhärtung. e) Der Erhärtungsvorgang und die Zunahme der Festigkeit sind durch die zeitliche Chemosorption bedingt, die wiederum zur Bildung neuer chemischer Verbindungen führen kann. f) Als Folgeprozeß wird die Bildung von Mikrokrystallen als wahrscheinlich angenommen.

Für die Berechnung der klinkerbildenden Mineralien im Portlandzement hat W. A. Kind[1]) folgende Formeln angegeben: Gehalt an $3\,CaO \cdot SiO_2$ in $\% = 3{,}801 \cdot \%\ SiO_2 \cdot (CO - 2)$, worin CO die Zahl der Moleküle CaO je 1 Mol. SiO_2 bedeutet; Gehalt an $2\,CaO \cdot SiO_2$ in $\% = 2{,}8675 \cdot \%\ SiO_2 \cdot (3 - CO)$; Gehalt an $3\,CaO \cdot Al_2O_3$ in $\% = 2{,}65 \cdot (\%\ Al_2O_3 - 0{,}6384 \cdot \%\ Fe_2O_3)$; Gehalt an $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot FeO$ in % (Brownmillerit) $= 3{,}043 \cdot \%\ Fe_2O_3$. Der Gehalt an $CaSO_4$ ergibt sich aus der Gleichung $\%\ CaSO_4 = \%\ SO_3 \cdot 1{,}7$.

Das vom russischen Zementinstitut (WNIZ) ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung von freiem Kalk in Zement wurde von M. J. Charlamow, W. N. Griwzew und J. J. Kornilowitsch[2]) nachgeprüft. Es beruht darauf, daß man auf die Zementprobe bei 200 bis 300° überhitzten Dampf einwirken läßt; wenn der Zement keinen freien Kalk enthält, bleibt das Gewicht der Probe gleich, anderenfalls tritt infolge Hydratisierung eine Gewichtszunahme ein. Das hierfür in Vorschlag gebrachte Untersuchungsgerät läßt nach Ansicht der Verfasser nur unbefriedigende Ergebnisse erhalten. Bei einem Umbau wäre vor allem darauf zu achten, daß einerseits der Dampf zu allen Teilen der Probe gleichmäßigen Zutritt hat, daß aber andererseits keine festen Teilchen durch den Dampf mitgerissen werden dürfen.

Für die Kohlensäurebestimmung in rohem Zementmehl hat V. Beneš[3]) die übliche gewichtsanalytische Methode mit einem titri-

[1]) Zement (russ.) **4**, Nr. 6, S. 26 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1234 (1937). — [2]) Zement (russ.) **4**, Nr. 6, S. 29 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1509 (1937). — [3]) Stavivo **17**, 338 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3693 (1937).

metrischen Verfahren verglichen. Bei dem letzteren wird das rohe Zementmehl, wie beispielsweise ein Gemisch von Schiefermehl mit Kalkstein, nach Trocknung mit Salzsäure versetzt und in einem aliquoten Teil der Lösung der Säureüberschuß mit Natronlauge und Methylorange als Indikator zurücktitriert. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse liegen stets höher als bei der gewichtsmäßigen Bestimmung; an Hand einiger Beispiele wird aber gezeigt, daß die Werte für die Berechnung der hydraulischen, der Silicium- und der Aluminium-Moduln zugrunde gelegt werden können.

Bei einer Nachprüfung der Methode mit dem Vicat-Tetmajer-Gerät zur Bestimmung der normalen Konsistenz von Zementbrei durch gleichzeitige Ermittlung der Zerreißfestigkeit der daraus hergestellten Zementprobekörper stellte A. Panowa[1]) folgendes fest. Bei der vorgeschriebenen Arbeitsweise mit dem Vicat-Gerät ergeben sich etwas zu hohe Wassergehalte, wodurch eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Zements eintritt. Der Verfasser schlägt daher vor, gemäß der amerikanischen Normvorschrift zu arbeiten, nach der das Einsinken der Vicat-Nadel im Verlauf eines Tages 10—12 *mm* nicht überschreiten soll.

Einen Überblick über die verschiedenen Methoden zur Messung der Wärmetönungen langsam verlaufender Reaktionen hat R. Sandri[2]) gegeben. Diese sind beispielsweise für die Bestimmung der Wärmetönung beim Abbinden des Zements wichtig. Im Anschluß daran wird nach einer Besprechung der Fehlerquellen der adiabatischen und der Wärmeflußmethode ein Wärmeflußcalorimeter genau in seinem Aufbau beschrieben. Dieses befindet sich in einem Thermostaten von Temperaturkonstanz (bis auf $0{,}001^0$) und kann durch die Verwendung verschieden gut isolierender Hüllen der Reaktionsgeschwindigkeit angepaßt werden. Der Temperaturunterschied zwischen der Innen- und der Außenseite der isolierenden Hülle wird durch mehrere hintereinander geschaltete Differentialthermoelemente gemessen. Um die Wärmeabstrahlung nach allen Seiten gleichmäßig zu gestalten, wird in die Hülle ein Kupferblock eingepaßt, der die zu untersuchende Substanz enthält. Für eine Wärmetönung von 1—10 cal/*kg* je Stde. genügt eine Probenmenge von 70 *g*.

Bei der Anstettprobe zur Prüfung kalkarmer Zemente auf Meerwasserbeständigkeit hat Ch. Miroir[3]) vorgeschlagen, das erhärtete und wieder pulverisierte Bindemittel nicht mit 50% Gips, sondern mit einer Salzmischung zu versetzen, die der Zusammensetzung des Meersalzes entspricht. Der Herausgeber der Originalvorschrift hält diese Änderung jedoch nicht für erfolgversprechend, da die Anstettprobe sich in der bisherigen Form ihrer Ausführung seit 32 Jahren für die Beurteilung von Zementen für Meerwasserbauten bewährt hat.

---

[1]) Zement (russ.) **4**, Nr. 7, S. 4 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 972 (1937). — [2]) Monatsh. f. Chem. **68**, 415 (1936). — [3]) Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1936, S. 246; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1235 (1937).

Um den Verschleiß von Baumaterialien zahlenmäßig auszudrücken, hat S. A. Glebow[1]) die Einführung des Verschleißkoeffizienten K vorgeschlagen. Dieser errechnet sich nach der Formel $k = h\,p\,.\,s$; darin bedeutet h die Höhe der durch Verschleiß entfernten Schicht in *cm*, p die in *kg qcm* ausgedrückte Belastung und s den von der Probe zurückgelegten Weg auf der Prüfscheibe in *km*. Der Verschleißkoeffizient soll von der Art der Prüfscheibe unabhängig sein.

H. Brückner.

Straßenbaustoffe. Die Beeinflussung der Konsistenz von Asphalten durch die Temperatur haben H. G. Nevitt und L. C. Krchma[2]) näher nachgeprüft. Die Grundlage der Konsistenz als Maßzahl bildet die Viscosität, so daß eine Änderung der ersteren in einer Verschiebung der Viscosität begründet ist. Für diese Abhängigkeit S der Viscosität von der Temperatur gilt die empirisch gefundene Beziehung:

$$S = 0{,}221\ \frac{\log\ \dfrac{\log\ (\mu_1 + 0{,}8)}{\log\ (\mu_2 + 0{,}8)}}{\log \dfrac{T_2}{T_1}};$$

darin bedeuten μ_1 und μ_2 die kinematischen Zähigkeiten bei den absoluten Temperaturen T_1 bzw. T_2.

In einer weiteren Arbeit wurde die Gültigkeit der obigen Formel von S. Mason, R. J. Loomis, S. D. Patterson, H. G. Nevitt und L. C. Krchma[3]) bestätigt. Im einzelnen ergab sich ferner, daß bei Asphalten gleicher Lagerstätte und bei gleichen Herstellungsbedingungen die Koeffizienten S nur geringe Unterschiede untereinander aufweisen. Bei Erdölasphalten ist dieser Koeffizient ferner stets < 1, bei Steinkohlenteer dagegen > 1.

Ein neues Schnellverfahren für die Bewitterung von Asphalten und ähnlichen Materialien nach O. G. Strieter und H. R. Snoke[4]) beruht darauf, die beschleunigte Alterung des Asphalts unter dem Einfluß von elektrischem Bogenlicht, Frost und Feuchtigkeit zu beobachten. Vergleiche mit natürlich gealterten Materialien ergaben eine Abhängigkeit der Alterung von der Einwirkung von Licht und von Sauerstoff. In den Waschwässern des Asphalts wurden schwerlösliche organische Säuren und Ketone festgestellt.

Die Bestimmung von Cyaniden im wäßrigen Auszug von Straßenteer kann nach einer Mitteilung von W. G. Moffitt und E. H. Williams[5]) wie folgt durchgeführt werden. 100 *g* des Teers werden in einer Schüttelmaschine etwa 16 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa 1,5 *l* Wasser geschüttelt. Nach Absitzenlassen des Teers wird die wäßrige Schicht abgetrennt: 250 *ccm* der klaren Lösung

[1]) Baumat. (russ.) 1936, Nr. 6, S. 55; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1235 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 119 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 138 (1937). — [4]) Journ. Res. nat. Bureau of Standards **16**, 481 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1613 (1937). — [5]) **Analyst 62**, 101 (1937).

werden zunächst in einem Destillationskolben mit 50 *ccm* kalt gesättigter Silberacetatlösung versetzt, um die in der Lösung enthaltenen Teersäuren zu oxydieren. Anschließend gibt man unter mehrfachem Schütteln 12 *ccm* einer 1%igen Natriumcarbonatlösung und nach kurzem Stehen 20 *ccm* einer salzsauren 5%igen Zinnchlorürlösung zu. Die Lösung wird destilliert, bis die Kondensatmenge etwa 75 *ccm* beträgt. Nach Verdünnen auf 100 *ccm* wird das Kondensat 3mal mit je 10 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt, um störende organische Bestandteile zu entfernen, mit 1 *ccm* Phenolphthaleinlösung und 2 *ccm* 1%iger Sodalösung versetzt und die entstandene Rotfärbung mit der von Lösungen gleichen Natriumcarbonat- und Cyanidgehaltes verglichen. Die Farbreaktion wird durch Di- und Trioxybenzole gestört, nicht dagegen durch Rhodanwasserstoff.

Ein Schnellverfahren zur Prüfung von bituminösen Straßenbelägen auf Hohlraumgehalt, Bitumengehalt und Kornzusammensetzung des Steinmaterials nach I. Hvidberg[1]) kann im Verlauf von 3½ Stdn. durchgeführt werden.

Für die Bestimmung von bituminösen Straßenbauprodukten auf deren Gehalt an Harzen hat M. Barraud[2]) folgenden Weg beschrieben. Eine Probe des Materials wird nach Auflösung in Benzin mit alkoholischer Kalilauge verseift; die entstandenen Harzseifen werden mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Harzsäuren werden mittels einer Mineralsäure aus der Lösung ausgefällt, abfiltriert und gewogen. Wenn sie nicht hart und spröde, sondern weich erscheinen, so werden sie nach bekannten Verfahren auf die Anwesenheit von Fettsäuren geprüft. H. Brückner.

Anstrichmassen. Für die Bestimmung der Streichbarkeit von Farben haben L. P. Hart und C. R. Cornthwaite[3]) ein Untersuchungsgerät folgender Art entwickelt. Ein Streichpinsel befindet sich am unteren Ende eines Pendels und streicht über eine mit der zu untersuchenden Farbe frisch bestrichene halbkreisförmige Metallfläche. Die Schwingungen werden durch einen am oberen Ende des Pendels angebrachten Stift auf einen Papierstreifen aufgezeichnet. Aus dem Verlauf der Pendelschwingungen wird auf die Streichbarkeit der Farben geschlossen.

Die „Quellzahl" von Rostschutzfarben, die die Verminderung oder Erhöhung der Quellung des Bindemittels durch das Farbpigment kennzeichnet, stellt nach H. Hebberling[4]) noch keinen eindeutigen Wertmesser für das Rostschutzvermögen dar. Hierfür sind vielmehr die Haftfähigkeit und die Reißfestigkeit des Filmes von gleicher Wichtigkeit.

Neue Methoden zur physikalischen Prüfung von Anstrichfilmen hat kürzlich E. Roßmann[5]) zusammengestellt. Die Untersuchung eines Filmes auf seine Elastizität wird mittels des Kratzprüfers

---

[1]) Bitumen **6**, 169 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1613 (1937). — [2]) Bull. Inst. Pin [3] 1936, S. 193; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2511 (1937). — [3]) Nat. Paint, Varnish Lacquer Ass. **505**, 170 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1565 (1937). — [4]) Oberflächentechnik **14**, 1 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2471 (1937). — [5]) Fette und Seifen **44**, 136 (1937).

vorgenommen. Dieses Gerät enthält eine Stahlkugel von 1 *mm* Durchmesser, die mittels einer Federkraft auf den sich vorbeibewegenden Film aufgedrückt wird. Der meßbare Druck der Stahlkugel wird so lange erhöht, bis eine Verformung der glatten Oberfläche erkennbar ist; diese Kraft stellt ein Maß für die Elastizität dar. Wenn bei einer weiteren Druckerhöhung der Film bis zum Grund zerkratzt wird, erhält man ein Maß für die Verletzlichkeit des Filmes. Zur Messung der Haftfestigkeit dient ein Gerät, bei dem der Film mittels eines Keils von der Unterlage abgehoben und der hierfür erforderliche Kraftbedarf gemessen wird. Für plötzliche Beanspruchung hat sich das Schlagfestigkeitsprüfgerät nach F. J. Peters[1]) bewährt. Bei der Prüfung von Rostschutzanstrichen auf Undurchlässigkeit werden diese mit einer Schichtdicke von 1—3 μ auf eine Glaselektrode aufgetragen; diese wird in reines Quellwasser eingetaucht und die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Wassers bestimmt.

Bei Untersuchungen über die Klebfähigkeit von Caseinlösungen und deren Messung stellten A. W. Pamfilow und J. N. Rossljakowa[2]) fest, daß Lösungen gleicher Viscosität verschiedene Konsistenz und Klebfähigkeit aufwiesen. Die Messungen wurden dabei mittels eines von N. W. Smirnow[3]) beschriebenen Apparates durchgeführt. Dieses Gerät zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit beruht auf dem Prinzip der analytischen Waage. Innerhalb eines bestimmten Gebietes wurde eine Unabhängigkeit der Klebwerte von der Schichtdicke bei konz. Lösungen und eine merkliche Abhängigkeit bei mehr flüssigen Lösungen beobachtet. H. Brückner.

Wärmeschutzstoffe. Ein neues Verfahren zur Prüfung von Kieselgurwärmeschutzmassen nach J. S. Cammerer[4]) beruht auf der Feststellung des Wasserzusatzes, der zum Anrühren der Masse notwendig ist. Dieses Meßprinzip ist darauf gegründet, daß eine Abhängigkeit der Wärmeleitzahl vom Wasserzusatz besteht. Das hierfür entwickelte Gerät, eine Prüfwaage, ist derart ausgebildet, daß sie auch auf der Baustelle Verwendung finden kann. Zu diesem Zweck wird eine Probe von 100 *g* der fertig zubereiteten Masse auf die Waagschale gebracht und mit Hilfe einer elektrischen Heizplatte, die sich in der Waagschale befindet, getrocknet. Das Gewicht der getrockneten Masse wird mit Hilfe eines Laufgewichts an dem Meßarm der Waage eingestellt. Die Maßteilung erfolgt nebeneinander nach dem Raumgewicht, nach dem Wasserzusatz und nach der Wärmeleitzahl.

In einer weiteren Arbeit weist J. S. Cammerer[5]) darauf hin, daß das häufig geübte Verfahren, die Eignung von Kieselgur als Wärmeschutzstoff durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes im lose geschütteten

[1]) Farbe und Lack 1936, S. 581, 593, 605, 619 (1936). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1057 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, 2526 (1937). — [3]) Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 749 (1933); **7**, 1104 (1934). — [4]) Wärme- u. Kältetechnik **38**, Nr. 9, S. 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3693 (1937). — [5]) Wärme- u. Kälte-Technik **38**, Nr. 10, S. 8; Nr. 11, S. 4 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3693 (1937).

Zustand zu prüfen, wohl schnell durchführbar, aber unzuverlässig ist. Schließlich wird noch eine Laboratoriumseinrichtung von dem gleichen Verfasser[1]) beschrieben, mittels deren der Wärmeschutz plattenförmiger Baustoffe in Abhängigkeit von ihrem Feuchtigkeitsgehalt ermittelt wird.

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Isoliermaterialien in Plattenform hat J. A. Weh[2]) eine Anordnung folgender Art verwendet. Die Isolierplatte wird zwischen eine geheizte und eine gekühlte Platte eingesetzt, so daß sie von einem Wärmestrom durchflossen wird. Die Messung des Temperaturunterschieds erfolgt mit Hilfe von Thermoelementen. Neben einer genauen Beschreibung des Versuchsgerätes enthält die Originalarbeit Meßergebnisse mit Gummi, Sand, Harzen und Preßstoffen. H. Brückner.

Prüfung von oberflächenaktiven Stoffen. Für die Prüfung des Adsorptionsvermögens von Kieselsäuregel ist nach E. Ledoux[3]) das isotherme Meßverfahren nicht so gut geeignet wie die adiabatische Adsorptionsmessung mit strömender Luft von bestimmtem gleichbleibenden Feuchtigkeitsgehalt. Zu diesem Zweck wird durch die Gelprobe ein stetiger Luftstrom durchgeleitet und durch Anordnung verschiedener Temperaturmeßstellen innerhalb des Gels, beim Eintritt und beim Austritt der Luft die Erwärmung des Gels als Kennzeichen für die Adsorption des Wasserdampfes bestimmt. Aus der Veränderung des Temperaturverlaufs kann ferner die Erschöpfung des Gels festgestellt werden.

Eine Identifizierung natürlicher Bleicherden kann man nach einem Vorschlag von C.-L. Alexanian[4]) durch Aufnahme ihrer Entwässerungskurven vornehmen. Im einzelnen wird das Ergebnis der Entwässerungskurven für Kaolinite, Monmorillonite sowie für gewöhnliche und aktivierte Entfärbungstone verschiedenen Ursprunges mitgeteilt. Die Bindungsfestigkeit des Wassers in aktivierten und nicht aktivierten Entfärbungstonen war gleich; daraus wird geschlossen, daß durch die Aktivierung der innere Bau der Entfärbungserden nicht verändert wird und die Entfärbung nur auf einer physikalischen Adsorption beruht.

Für die Bestimmung der Aktivität von Ölhärtungskatalysatoren haben E. Bothowskaja und P. Artamonow[5]) folgende Einheitsmethode vorgeschlagen. In ein Glas- oder Kupferrohr von 25 *cm* Länge und 3,5 *cm* Durchmesser werden 50 *g* Sonnenblumenöl und so viel Katalysator zugefügt, daß dessen Nickelmenge 0,075 *g* beträgt. Unter Einleiten von Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 500 *ccm*/Min. wird das Rohr auf 240—245° erhitzt; daraufhin wird bei gleichbleibender Temperatur der Wasserstoffstrom über 2 Stunden auf

[1]) Meßtechnik **12**, 61 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3693 (1937). — [2]) General electr. Rev. **40**, 138 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4672 (1937). — [3]) Chim. et Ind. **37**, 31 (1937). — [4]) Ann. Combustibles liquides **11**, 471 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1753 (1937). — [5]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **12**, 364 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1591 (1937).

3000 *ccm*/Min. erhöht. In Proben, die nach Verlauf von 45 und 90 Min. entnommen werden, wird die Hydrierung des Sonnenblumenöls festgestellt. H. Brückner.

Korrosionsuntersuchung. Die neuen Normungsarbeiten auf dem Gebiet der Korrosion, der Kochversuch, DIN E 4852, werden von M. Werner[1]) beschrieben. Das Normblatt 4852 liegt im zweiten Entwurf vor, der auf der Basis der im Normblatt DIN 4851 festgelegten Maßeinheit *g*/*qm* Tag (*mm*/Jahr) die Korrosionsbeständigkeit für Werkstoffe im Kochversuch gegen schärfere chemische Angriffsmittel behandelt. Aus walzbaren Werkstoffen werden Bleche von 100 *mm* Länge, 20 *mm* Breite und 3 *mm* Dicke, aus Gußlegierungen nach Möglichkeit Rundstücke von 100 *mm* Länge und 12 $\pm$ 1 *mm* Durchmesser, schräg in einem Erlenmeyerkolben stehend unter Rückfluß in der Flüssigkeit gekocht, mit deren Einwirkung auf den Werkstoff bei dessen Verwendung gerechnet werden muß. Es werden mindestens 2, nach Möglichkeit aber 4 Parallelversuche angestellt. Von Gußstücken soll auch die Gußhaut berücksichtigt werden. Das Kochen wird nur zum Zweck der Wägung unterbrochen. Bei jeder Wägung wird das Lösungsmittel erneuert. Die Versuchsdauer darf, falls die Unbeständigkeit zwischen dem ersten und zweiten Tag über 0,3 *mm*/Jahr liegt, 7 Tage nicht unterschreiten. In diesem Falle wird die Probe täglich gewogen. Liegt die Unbeständigkeit unter 0,3 *mm*/Jahr, so soll die Versuchsdauer 32 Tage nicht unterschreiten. Es wird am 1., 2., (4.), 8., (16.) und 32. Tage gewogen. Liegt die Beständigkeit über 0,3 *mm*/Jahr, so ist die Korrosion auch für andere Temperaturen zu bestimmen. Wenn G_a das Anfangsgewicht in *g*, G_m und G_n die Zwischengewichte, O die Oberfläche in *qmm*, V das Volumen in *cmm* und t_m bzw. t_n die Versuchstage sind, an welchen die Zwischengewichte G_m bzw. G_n bestimmt worden sind, dann ist die „Analytische Meßarbeit $G_{korr.}$" $= \frac{10^6\,(G_m - G_n)}{O\,.\,(t_n - t_m)} \cdot \frac{g}{m^2\,Tag}$. Ist die Probe ein Quader mit den Kantenlängen a, b und c, so lautet die Berechnungsformel:

$$G_{korr.} = \frac{10^6\,(G_m - G_n)}{2\,(ab + bc + ac)\,(t_n - t_m)} \cdot \frac{g}{m^2\,Tag.}$$

In einer Arbeit: Korrosionsnormung in der chemischen Technik des gleichen Verfassers[2]) wird der Kochversuch nochmals gewürdigt und auf weitere normungsreife Verfahren hingewiesen. Der Zunderungsversuch wird als prinzipiell normbar bezeichnet, wenn nicht die Reproduzierbarkeit der Absolutzahlen, sondern nur die von Vergleichszahlen verlangt wird. Zur Bestimmung der kaustischen Sprödigkeit sind die Hebelprobe, die Bügelprobe und die Kochbiegeprobe (Jones-Probe) geeignet. Alle drei Methoden werden als reif für die Normung bezeichnet. Weiterhin werden Gebiete angegeben, auf denen die Normung dringend notwendig erscheint, und auch solche, wo eine Normung vermieden werden soll. Gewarnt wird davor, die Ergebnisse

[1]) Chem. Fabrik **10**, 494 (1937). — [2]) Chem. Fabrik **10**, 482 (1937).

von genormten Laboratoriumsversuchen vorbehaltlos auf die Bedürfnisse des Betriebs zu übertragen.

Über die Normung der Korrosionsprüfverfahren für Leichtmetalle berichtet P. Brenner[1]). Die Entwicklungsarbeiten praktisch brauchbarer Korrosionsprüfverfahren für Leichtmetalle und verwandte Werkstoffe erstreckten sich auf Natur- und Laboratoriumsversuche. Von den letzteren erwies sich als zweckmäßig der Salzwassersprühversuch. Zu seiner Durchführung werden die Proben, in einem geschlossenen Raum hängend, stündlich einmal mit einer 3%igen Natriumchloridlösung besprüht. Die Verteilung der Lösung soll so fein sein, daß sich der Nebel bis zur nächsten Sprühung hält; ihre Menge ist so zu berechnen, daß sie je Stunde und Kubikmeter Rauminhalt 30 *ccm* beträgt. Der Versuch soll das Verhalten der Leichtmetalle im Seeklima feststellen. Beim Wechseltauchversuch tauchen die Proben halbstündlich für kurze Zeit in eine 3%ige Kochsalzlösung ein. Die Raumtemperatur wird auf 20° gehalten und die Luftfeuchtigkeit auf 70%. Der Versuch entspricht in seiner Wirkung dem Einfluß von Ebbe und Flut. Im Rührversuch werden die Werkstoffe einer 3%igen Natriumchloridlösung, die 0,1% Wasserstoffperoxyd enthält, ausgesetzt. Die Proben sind völlig eingetaucht; die Lösung wird mit einem Rührer von 135 Umdrehungen je Minute in steter Bewegung gehalten. Die Stärke der bei den drei Versuchen auftretenden Korrosionserscheinungen wird durch den Abfall von Zugfestigkeit und Dehnung gemessen. Die Ermittlung des Gewichtsverlustes führt nicht zu brauchbaren Resultaten, da bei den Leichtmetallen nach den vorliegenden Erfahrungen der Angriff des korrodierend wirkenden Elementes nicht an der gesamten Oberfläche und nicht überall in gleicher Stärke erfolgt.

Ein coloriskopischer Nachweis der Korrosion mittels eines p_H-Indikators wird von N. Goldowski[2]) angegeben. Das Prinzip der Methode beruht auf der Elementbildung zwischen verschiedenartigen Metallen oder von gleichartigen Metallverbindungen in einem Elektrolyten. Dadurch, daß es über eine Stabilisierung des Elektrolyten gelingt, die Diffusion der Anionen und der Kationen zu verhindern, kann man bei Verwendung eines geeigneten Indikators die sich ergebende unterschiedliche Verteilung des p_H-Wertes feststellen, wodurch nun die Möglichkeit gegeben ist, die dem Angriff zugänglichen anodischen und die vor dem Angriff geschützten kathodischen Stellen nachzuweisen. Der zu diesem Zweck entwickelte Indikator besteht aus 4,0 *g* Brommethylblau, 1,5 *g* Kresolphthalein, 5,0 *g* Phenolphthalein, 4,0 *g* Methylrot, 3,2 *g* Naphtholphthalein und 1,0 *g* Methylorange in 1000 *ccm* Alkohol. Der Indikator zeigt für die verschiedenen p_H-Bereiche folgende Farbumschläge:

p_H	3	5	6	8	9	11
Farbe	rot	orange	gelb	grün	grünblau	violett.

Die zu untersuchenden Metallproben oder Metallverbindungen müssen,

[1]) Chem. Fabrik **10**, 486 (1937). — [2]) Korrosion u. Metallschutz **13**, 128 (1937).

um Fehlanzeigen zu vermeiden, eine sehr saubere Oberfläche besitzen, die durch mechanische Reinigung und durch Behandlung mit starker Lauge und völlige Neutralisation mit Säure erzielt wird. Als Angriffsmittel wird mit Vorteil eine 1%ige Kochsalzlösung verwendet, die zur Aufnahme des Stabilisators, eines Zusatzes von 10% Gelatine, auf dem Wasserbad unterhalb der Siedetemperatur erhitzt wird. Für etwaige sehr hohe Natriumchloridkonzentrationen ist der Gelatinegehalt entsprechend zu erhöhen. Dem gelatinierten Lösungsmittel wird nach Filtration durch ein Baumwolltuch zur Beschleunigung der Reaktion 1% Wasser, das auf einen Sauerstoffgehalt von 12% angereichert ist, zugegeben. Praktische Versuche hatten schon vorher gezeigt, daß der gleichartig verlaufende Korrosionsvorgang dadurch erheblich abgekürzt wird. Nach Zugabe von 1% Indikator muß das Präparat Rotfärbung zeigen; es wird dann solange Natronlauge addiert, bis es genau neutralisiert ist. Am sichersten gelingt die Einstellung, wenn man von der flaschengrünen, einem p_H-Wert von 8 entsprechenden Färbung ausgeht. Zur Durchführung der Bestimmung selbst wird die zu untersuchende Metalloberfläche mit dem eingefärbten, eingestellten und gelatinierten Lösungsmittel bedeckt, was bei kleineren Flächen mit dem Pinsel und bei großflächigen Proben mit der Spritzpistole erfolgt. Die Schichtdicke soll 1 *mm* betragen. Mit der einsetzenden Erhärtung der Schicht erscheinen die charakteristischen Färbungen. Violettfärbung zeigt die geschützten kathodischen, Rotfärbung die angegriffenen anodischen Stellen der Oberfläche an. Die erhärtete Schicht des Lösungsmittels wirkt bei trockener Lagerung konservierend und schützt das darunter liegende Metall vor weiteren Angriffen. Bei feuchter Lagerung nimmt die Korrosion weiter zu. Mit dem Verfahren lassen sich nicht nur Materialunterschiede chemischer Natur, sondern auch solche physikalischer Natur nachweisen. Im Original werden Schwarz-weiß- und Farbenphotographien gezeigt.

Die Beschreibung einer Arbeitsweise zur Bestimmung der Korrosionsfähigkeit von Mineralölen liegt von R. Heinze, M. Marder und H. von der Heyden[1]) vor. Die Korrosionsschäden durch Mineralöle und Mineralölerzeugnisse werden in erster Linie durch die in ihnen enthaltenen Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen verursacht. Die neue Arbeitsweise ist an die Methode von A. Hagemann und Th. Hammerich[2]) angelehnt. In ein außen sechskantiges, innen zylindrisches und unten geschlossenes Eisenrohr ist ein Glasrohr von 40 *ccm* Inhalt eingesetzt, das mit 30 *ccm* des zu untersuchenden Kraftstoffes gefüllt ist. Im Kraftstoff ist ein gereinigter und aufgerauhter Prüfstreifen von 100 × 10 × 1 *mm* eingetaucht. Das Glasrohr wird dann mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen, der durch einen Eisendeckel mit Spiralfeder fest aufgedrückt wird. Zur Prüfung der Korrosionsfähigkeit von Leicht- und Dieselkraftstoffen wird das gefüllte und verschlossene Rohr 24 Stdn. im Thermostaten auf 50 ± 1° erhitzt. Nach Beendigung des Versuchs wird der Streifen von einer möglicher-

[1]) Chem. Fabrik **10**, 519 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 446 (1937).

weise vorhandenen Sulfidschicht befreit und mit Wasser und Alkohol gereinigt. Der durch Zurückwägen ermittelte Gewichtsverlust in *mg* wird als das Maß der Korrosionsfähigkeit des untersuchten Kraftstoffes gegenüber dem verwendeten Metall angegeben.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der korrodierenden Wirkung von Handelsbenzin macht D. A. Strom[1]) bekannt. Sie beruht auf Farbänderungen, die eine gut gereinigte Kupferplatte bei Berührung mit dem zu prüfenden Handelsbenzin erfährt. Bleibt der dem Benzin ausgesetzte Kupferplattenteil ganz blank oder zeigt er nur gelbe, rosa oder orange Flecken, so tritt keine Korrosion ein. Andere Farbänderungen (grau, violett, rot, schwarz) beweisen korrodierende Wirkung des Benzins.

Weitere Untersuchungen über die Korrosionswirkung von Benzinen hat B. M. Rybak[2]) angestellt. Er stellt fest, daß bei der Kupferplattenprobe das zu prüfende Benzin durch Schwefelwasserstoff stärker korrodiert als durch elementaren Schwefel. Es wird eine Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel angenommen. Der bessere Ausfall der Kupferplattenprobe tritt aber nur ein, wenn der Schwefelwasserstoffgehalt des Benzins nicht über 0,0005% beträgt. Die Oxydation des Schwefelwasserstoffes verläuft bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam. In einem Benzin, das 0,41% Schwefelwasserstoff enthielt, wurden nach 7 Tagen nur 1,2% oxydiert. Äthylmercaptan enthaltendes Benzin verändert bei 50° bis zu einer Konzentration von 0,005% die Kupferfarbe nicht. Ebenso konnte bei Benzinen mit einem Gehalt bis 0,17% Schwefelkohlenstoff keine Korrosion festgestellt werden. Die Ligroinfraktion der Baku-Erdöle scheint Verbindungen zu enthalten, welche die korrodierende Wirkung der gleichzeitig in diesen Erdölen enthaltenen Schwefelverbindungen hemmen. Die Kupferplattenprobe wird als ungenau und subjektiv bezeichnet. Mehr den modernen Bedürfnissen soll die „Doktor"-Probe[3]) entsprechen, die den genauen Nachweis des Gesamtschwefels ermöglicht und noch 0,0006% Schwefelwasserstoff zuverlässig angibt.

Eine Methode zur Untersuchung der Metallkorrosion bei der Berührung mit Leder wird von M. M. Ognew[4]) angegeben. Eine derartige Korrosion kann außerordentlich häufig auftreten, und zwar überall dort, wo Leder zu Dichtungszwecken verwendet wird. Der Autor verwendet für den Laboratoriumsversuch Probescheiben, die aus dem gleichen Material angefertigt werden, aus dem der entsprechende Maschinenteil besteht. Die Proben werden mit Alkohol und Äther gereinigt, mit den Lederdichtungsringen überzogen und in ein Gefäß gehängt, das mit der Flüssigkeit gefüllt ist, mit welcher der entsprechende Maschinenteil in Berührung kommt. In gleichen Zeitabständen, und zwar werden

[1]) Betriebslaboratorium **5**, 1521 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 282 (1937). — [2]) Petrol.-Ind. Aserbaidshan (russ.) **16**, 65 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3903 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 151 (1932). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1505 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4018 (1937).

10 oder 20 Tage vorgeschlagen, wird der Grad der Korrosion festgestellt, wobei sich ergibt, daß Wasser, Vaseline, Paraffin sowie mineralische und tierische Öle, die an sich Metalle nicht angreifen, eine starke Korrosion hervorrufen, wenn sie von Lederdichtungsringen aufgesaugt worden sind.

Eine kritische Untersuchung einer Methode zur Prüfung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Glasflaschen stellt A. Cousen[1]) an. Es werden zu einem Versuch 6 Flaschen bis zum Hals mit ausgekochtem destillierten Wasser gefüllt, mit einer Verschlußkappe aus Kupfer verschlossen und 5 Stdn. lang Wasserdampf von 100^0 ausgesetzt. Zur Bestimmung des extrahierten Alkalis werden die Flascheninhalte vereinigt, mit einer gemessenen Menge 0,01 n-Schwefelsäure versetzt und mit Natronlauge gegen Bromthymolblau zurücktitriert. Entsprechend ihrer inneren Oberfläche ergeben Flaschen verschiedenen Inhalts verschiedene Alkaliwerte; die Form der Flaschen ist jedoch ohne Einfluß. Je höher der Natriumgehalt des Glases ist, um so höher wird der Natriumoxydwert gefunden, entsprechend dem Quotienten:

$$\frac{\text{Mol. \% Na}}{\text{Mol. \% CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}.$$

Für Gläser mit 15—18% Natriumoxyd wird eine Alkaliabgabe von 1—4 *mg* Natriumoxyd je Quadratdezimeter gemessen. Die Alkaliabgabe ist bei Gläsern, die in Öfen hergestellt sind, in denen saure Gase Zutritt haben, geringer als bei solchen, die in geschlossenen Öfen bearbeitet worden sind. Für die ersteren werden 0,5 *mg*, für die letzteren 2—2,6 *mg* Natriumoxyd je Quadratdezimeter gemessen.

Neuere amerikanische Arbeiten über Korrosionsprüfung teilt G. Schikorr[2]) mit. Eine eigentliche Normung der Korrosionsprüfungen ist in den Vereinigten Staaten bisher nicht durchgeführt worden, wenn auch einige Versuchsanordnungen so weit entwickelt worden sind, daß sie als unmittelbar normungsreif bezeichnet werden können. Zu den letzteren gehören der Wechseltauchversuch und der Wasserlinienangriff, für deren Durchführung eine Vorschrift von D. K. Crampton vorliegt. Die Proben, die Zerreißstabform haben, werden waagerecht an Glashaken befestigt und mit Hilfe einer selbsttätigen Vorrichtung zeitweilig in die Versuchslösung getaucht, deren Temperaturen 30 ± 1^0 und 60 ± 1^0 betragen. Zur Erzielung einer dauernd gleichmäßigen und hohen Feuchtigkeit ist das Gerät völlig geschlossen. Der Abschluß gegen die Außenluft ist jedoch nicht so dicht, daß nicht eine Verarmung der Luft im Innern des Gerätes eintreten könnte. Die Prüfdauer beträgt 30—100 Tage. In eiligen Fällen werden auf der Mitte der Probenoberfläche kleine Schnur-Enden angeklemmt, wodurch hier eine raschere Korrosion hervorgerufen wird, ohne daß man sagen kann, es werde hier eine Bedingung angewendet, die in der Praxis nicht vorkomme, da die hier auftretende Korrosion ungefähr derjenigen entspricht, die unter Ablagerungen eintritt. Zur Messung der Korrosion von Kupferlegierungen eignet sich wegen der hier auftretenden aus-

[1]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 418 (1936). — [2]) Chem. Fabrik **10**, 491 (1937).

wählenden Korrosion, z. B. der sogenannten Entzinkung von Messing, die Bestimmung des Gewichtsverlustes nur in beschränktem Maße. Hingegen führt die Bestimmung der Zugfestigkeit zu einwandfreien Ergebnissen. Bei der Prüfung der Kupferproben an der Wasserlinie werden die Proben etwa bis zur Hälfte in die Flüssigkeit eingetaucht; die sonstigen Bedingungen der Versuchsanordnung sind die gleichen wie beim Wechseltauchversuch. — Die laboratoriumsmäßige Prüfung der Korrosion im Erdboden nehmen K. H. Logan, S. P. Ewing und I. A. Denison in einer Apparatur vor, die dem in Deutschland gebräuchlichen Korrosimeter von F. Tödt ähnelt. Sie besteht aus einer Prüfzelle mit zwei Stahlelektroden, die durch den zu prüfenden Boden voneinander getrennt sind, äußerlich aber leitend miteinander verbunden werden können. Es entsteht dadurch ein Strom, daß die eine Elektrode im Boden praktisch unbelüftet ist und anodisch wird, während zu der anderen Elektrode die Luft ausreichend Zutritt hat, so daß sie zur Kathode wird. Diese Kathode hat die Form eines Siebes, wodurch einerseits deren gleichmäßige Belüftung und andererseits ein verhältnismäßig geringer Widerstand gewährleistet wird. Gemessen werden Potentiale und Stromdichten, jedoch nicht wie sie sich unmittelbar in der Zelle einstellen, sondern unter Aufprägung eines äußeren Stromes, der etwa die gleiche Größe hat, wie er auch unter praktischen Verhältnissen auftreten kann; die Spannung wird dabei zwischen 0 und 0,3 Volt gehalten.

Eine Methode zur Untersuchung der beschleunigten Alterung von gummierten Geweben hat Z. Karpinski[1]) ausgearbeitet. Die beschleunigte Alterung von gummierten Geweben muß, wenn auf die Dauer zuverlässige Rückschlüsse gezogen werden sollen, mit den Ergebnissen der natürlichen Alterung in Beziehung gesetzt werden. Um eine solche Beziehung zu schaffen, werden 6 Proben von Standardballonhüllen der Lufteinwirkung ausgesetzt. Nach jedem Monat wird eine Probe auf Korrosion untersucht, indem der Koeffizient K für die Gasdurchlässigkeit bestimmt wird; nun wird je eine frische Probe der beschleunigten Alterung dem ultravioletten Licht ausgesetzt und die entsprechende Bestrahlungsdauer bestimmt. Mit Hilfe der so standardisierten Zahlen sind dann über die Alterungseigenschaften der Gewebe leicht bindende Aussagen zu machen.

Ein Manometer zur Messung der Oxydierbarkeit hat Ch. Dufraisse[2]) konstruiert. Der Apparat gestattet, rasch und empfindlich die Oxydation kleiner Substanzmengen zu messen. Sofern der Sauerstoff die Alterung von Körpern bewirkt, kann man durch Messung der Oxydationsgeschwindigkeit mit Hilfe dieses Apparates auf die Stabilität der Substanz schließen. Beeinflussen gleichzeitig auch noch andere Ursachen die Alterung, so müssen sie zur Oxydation in Beziehung gesetzt werden. Die Methode ist insbesondere für die Bedürfnisse der Gummiindustrie geeignet.

---

[1]) Przemysl Chem. **21**, 202 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 198 (1938). — [2]) Angew. Chem. **50**, 868 (1937).

Eine Prüfung der Wetterbeständigkeit von Rostschutzanstrichen für Stahlkonstruktionen, die in der Tschechoslowakei allgemein Anwendung zur Prüfung von Schutzanstrichen an Leitungsmasten gefunden hat, beschreibt R. May[1]). Die Untersuchungen erstrecken sich auf Natur- und Laboratoriumsversuche. Die Anstriche werden zur Prüfung im Laboratorium sogenannten Prüfungszyklen ausgesetzt. Ein Zyklus umfaßt die Einwirkung von Bogenlampenlicht bei gleichzeitiger mäßiger Dusche während 17 Stdn., anschließend 3 Stdn. heftige Dusche und eine Stunde Frost bei —25°. Anstriche, die im Freien mindestens drei Jahre halten sollen, werden 50 solchen Zyklen ausgesetzt. Zur genauen, quantitativen Bestimmung der Veränderungen der Anstriche wird der Schutzfilm auf die Änderung seines elektrischen Widerstandes untersucht. Im allgemeinen beträgt der Widerstand bei gut erhaltenen Schutzanstrichen 100 Megohm; jede Verletzung des Films ist durch ein auffallendes Sinken des Widerstandes zu erkennen. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche im Freien ist sehr gut.

Methoden der Rostschutzuntersuchungen an der staatlichen Prüfanstalt teilt K. Laurell[2]) mit. Rostschutzanstriche werden jeweils einer insgesamt 12 Wochen dauernden Beanspruchung ausgesetzt; die Versuchsbedingungen werden dabei jede Woche gewechselt. Zur Anwendung kommen: Bestrahlung mit Bogenlampen, Aufenthalt in feuchtigkeitsgesättigter Luft in Gegenwart von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, Dampfbehandlung bei 70° und Abkühlung auf —15°. Nach der Behandlung werden die Probeanstriche auf Farbnuance, Glanz, Härte, Haftfestigkeit und Rostbildung geprüft.

Die beschleunigte Prüfung von Porzellanemail auf Witterungsbeständigkeit führt M. G. Ammon[3]) im Dauerversuch aus. Er läßt die zu untersuchenden Probestücke unter Lichteinwirkung berieseln. Bei diesen Versuchsbedingungen erweist sich Porzellanemail als sehr gut widerstandsfähig, während Asphalt, Lacke und ähnliche Materialien einer raschen Zersetzung unterliegen. L. Hänel.

Papieruntersuchung. Mit Nachweis und Bestimmung einiger besonderer Imprägnierungen im Papier beschäftigt sich F. Burgstaller[4]). In der Sonderpapiererzeugung ist die Steigerung der Imprägniermittelmenge und vor allem die Verwendung neuer, häufig synthetischer Imprägniermittel für die letzten Jahre kennzeichnend. Ein systematischer Untersuchungsgang, der allen oder auch nur den meisten der vorkommenden Möglichkeiten gerecht wird, läßt sich nicht angeben. Vielmehr muß durch eine umfassende Vorprüfung die Anwesenheit der Stoffe festgestellt werden, die bei der systematischen Aufsuchung besonders zu berücksichtigen sind oder eine besondere Ausrichtung des Untersuchungs-

[1]) Korrosion und Metallschutz **13**, 315 (1937). — [2]) Tekn. Tidskr. **67**, 51 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II. 4386 (1937). — [3]) Enamelist **12**, Nr. 9, S. 8 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 404 (1937). — [4]) Angew. Chem. **50**, 480 (1937).

ganges notwendig machen. Aufschlußreich ist vor allem die Prüfung der Papiere auf Beständigkeit gegen 2%ige Lauge in der Hitze für sich allein oder jeweils vor und nach der Extraktion mit Petroläther, Aceton und Chloroform. Nach jeder dieser Behandlungen wird das Papier mikroskopisch geprüft; erweist es sich dabei als im wesentlichen frei von faserfremden Stoffen, so ist die Zahl der in Frage kommenden Imprägnierungsmittel schon erheblich eingeschränkt. In diesem Falle kann mit Vorteil für die weitere systematische Untersuchung der Analysengang von A. Herzog[1]) herangezogen werden. Cumaronharze können annähernd vollständig durch Extraktion mit Alkohol abgetrennt werden; es geht dabei Kolophonium in Lösung, während das Kunstharz mit Aceton oder Äther ausgezogen werden kann. Kunstwachse, chlorierte Kohlenwasserstoffe der Naphthalin- oder der Diphenylreihe sowie veresterte natürliche oder künstliche höhere Alkohole lassen sich, besonders in Gemischen, nur schwer erkennen. Ihre Identifizierung ist vorläufig nur durch Vergleich mit Mustern bekannter Zusammensetzung möglich. Durch die beschriebenen Extraktionen wird ferner die Erkennung von Kautschuk und Vulkanisaten, von Cellulosederivaten, Resiten, von gehärtetem Eiweiß und Tierleim ermöglicht. Schwierigkeiten macht der Nachweis von synthetischem Kautschuk, der nur durch Ozonabbau nach C. Harries[2]) erbracht werden kann. Bei Anwendung des Analysenschemas nach Herzog auf Papiere mit kautschukhaltigen Imprägniermitteln stört manchmal die Petrolätherlöslichkeit des Kautschuks, welche die Aufarbeitung dieses Auszuges sehr erschwert.

Eine vereinfachte Bestimmung von Harz in Papieren und Papiermassen hat H. F. Launer[3]) ausgearbeitet. Die Proben werden mit einer Lösung von 4 *ccm* konz. Salzsäure in einem Liter 95%igem Alkohol ausgezogen; der Extraktionsrückstand wird in wasserfreiem Äther gelöst, wobei das sonst übliche wirksame Auswaschen der Ätherlösung mit Wasser zwecks Entfernung stickstoffhaltiger Leimungen vermieden wird. In analoger Weise erfolgt die Harzbestimmung in Holzzellstoffen. Das in den Extrakten vorhandene Harz wird oxydimetrisch ermittelt. Die Bestimmung ist außerordentlich genau und für Papier sowohl mit als auch ohne Vorbehandlung mit Leim, Stärke oder Casein-Tonerde-Emulsion geeignet.

Der Nachweis von Tannin in gefärbten oder bedruckten Papieren ist Gegenstand einer Untersuchung von F. Burgstaller[4]). Tannin dient in gefärbten oder bedruckten Papieren, besonders auf solchen aus gebleichtem Zellstoff oder Hadern, als fixierendes Mittel für den Farbstoff; sein Nachweis ist deshalb von praktischem Interesse. Die Methode von P. Heermann[5]) mit Ferrichlorid gelingt auf einfache Weise

[1]) Mikrochemische Papieruntersuchung (1935). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **63**, 266 (1923). — [3]) Journ. Res. nat. Bureau of Standards **18**, 227 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4044 (1937). — [4]) Wochenbl. f. Papierfabrikat. **68**, 298; Zellstoff u. Papier **14**, 198 (1937). — [5]) Färberei und textilchemische Untersuchungen, 6. Aufl., S. 279 (1935).

nur dann, wenn die Farbstoffkomponente mit verdünnter Essigsäure und 2%iger Sodalösung nicht mit in Lösung geht und das Papier keine Stoffe enthält, die bei dieser Behandlung gleichfalls extrahiert werden und unter Bildung von Niederschlägen reagieren. Der sichere Nachweis von Tannin nach R. Haller[1]) mit Titantrichlorid ist nur möglich, wenn die Farbstoffe reduzierbar sind; in Gegenwart von schlecht reduzierbaren Farbkörpern ist er nur beschränkt brauchbar. Die Methode wird daher für derartige Farbstoffe, zu denen Victoriablau, Äthylviolett, Krystallviolett und die Rhodamine gehören, abgeändert, und zwar wird die Reaktion mit einer 0,5%igen Lösung des Titantrichlorids vorgenommen. Ein Streifen des Papiers wird in die kochende Lösung eingehängt und bis zur völligen Reduktion darin gelassen. Die Färbung des Titantannates tritt noch deutlich hervor, wenn 0,2% Tannin vorhanden sind. In Anwesenheit der schwer reduzierbaren Farbstoffe muß die Behandlung längere Zeit fortgesetzt werden, wobei die Tannin-Farbstoffverbindung sich teilweise vom Papier ablöst und Füllstoffe aus dem Papier herausgelöst werden; die Lösung ist dann meist trübe und die Erkennung des Titanfarblackes sehr erschwert. Durch Extrahieren von 5—10 *g* des Papieres mit heißem Alkohol, Filtrieren und Einengen auf rund 10 *ccm* kann man mit einer 0,5%igen Titantrichloridlösung das Titan leicht in dem Extrakt erkennen. War das Papier geleimt, so fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz des Reagenses Harz aus; dieses kann, wenn nur geringe Mengen Tannin vorhanden sind, das Titantannat der Beobachtung entziehen. Der Niederschlag wird in diesem Falle mit heißem, 70%igem Alkohol harzfrei gewaschen, wobei gleichzeitig auch die Anteile an nicht reduzierten Farbstoffen entfernt werden. Bei Anwesenheit von Stärke, Dextrin, Traubenzucker, Casein, Tierleim und Glycerin wird in gleicher Weise verfahren: es gehen hierbei Glycerin und Traubenzucker in Lösung, ohne jedoch die Reaktion zu stören. Bei Extraktion eines harzgeleimten Papieres, das 0,1% Tannin in Verbindung mit je 0,1% Rhodamin 6 GDN und Auramin O als Aufdruck enthielt, konnte bei Extraktion von 10 *g* Papier das Tannin noch einwandfrei nachgewiesen werden.

Eine Mikrobürette zur Messung der Saugfähigkeit von dünnem Papier gibt F. T. Carson[2]) an. Sie besteht aus einem beliebig neigbaren Capillarrohr, das die Entnahme von Tropfen gestattet, die ein Volumen von 10 *cmm* mit etwa ±4% Fehlergrenze besitzen und die ohne Verlust auf das Prüfpapier aufgebracht werden können.

Eine vereinfachte Methode für die Analyse von Bisulfitkochlauge beschreiben D. T. Jackson und J. L. Parsons[3]). Als Reagens dient Natriumhypochlorit, das eine ebenso rasche wie zuverlässige Bestimmung des freien, des gebundenen und des gesamten Schwefeldioxyds ermöglicht. Die Gesamtmenge SO_2 wird ermittelt, indem man 5 *ccm* der Bisulfitlauge mit Kaliumjodidstärke und Methylrotindikator versetzt und mit einer 0,3125 n-Natriumhypochloritlösung bis zur Blaufärbung titriert.

[1]) Chem. Ztg. **41**, 859 (1917); vgl. diese Ztschrft. **59**, 31 (1920). [2]) Journ. Res. nat. Bureau of Standards **18**, 41 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 320 (1937). — [3]) Paper Trade Journ. **104**, 122 (1937).

Die Gesamtmenge des vorhandenen Schwefeldioxyds in Prozenten errechnet sich dann durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter Hypochloritlösung mit dem Faktor 0.2. Zur Bestimmung des freien Schwefeldioxyds wird die Blaufärbung mit einer 2,5%igen Natriumthiosulfatlösung weggenommen; dann wird mit 0,3125 n-Natronlauge bis zur Gelbfärbung des Methylrots titriert. Das freie Schwefeldioxyd in Prozenten beträgt dann *ccm* NaOH × 0.2. Das gebundene Schwefeldioxyd errechnet sich aus der Differenz.

Eine neuartige Aufschlußgradbestimmung für Sulfitzellstoffe hat W. Nippe[1]) ausgearbeitet. Sie beruht auf den bei den Untersuchungen über die Fällungen von Lignosulfonsäuren mit organischen Aminen gemachten Beobachtungen, daß drei Moleküle Lignosulfonsäure in genau stöchiometrischen Verhältnissen reagieren. Der gleichen Reaktion unterliegt die mit der Faser verbundene Lignosulfonsäure. Bei Verwendung bekannter Zellstoff- und Aminmengen lassen sich daher durch Rückbestimmung des verbrauchten Amins mittels der Benzidin-Methode Zahlenwerte für den Aufschlußgrad erhalten. Zur Ausführung der Bestimmung wird auf 10 *g* Zellstoff eine Lösung angewendet, die 0,05 n an Benzidin und 0,02 n an freier Schwefelsäure ist. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes des Zellstoffes wird auf 225 *ccm* verdünnt, das Reagens 30 Min. zur Einwirkung gebracht, abgesaugt und in 75 *ccm* des Filtrates das Benzidin bestimmt. Die bei Zellstoffen mit verschiedenem Aufschlußgrad erhaltenen Werte bilden eine Kurve, die mit derjenigen der Chlorverbrauchszahlen, bzw. des Reduktionsvermögens gut parallel läuft. Es wird vorgeschlagen, die erhaltenen Werte als Aminzahlen, d. h. die Benzidinaufnahme je 10 *g* Zellstoff, zur Charakterisierung einzuführen. Die Aminzahlen für weiche Stoffe reichen bis 6.5, für normale bis 13 und liegen für harte Stoffe bei 13 und höher.

Verbesserungen an dem Schnellverfahren zur Ermittlung der Viscosität ungebleichter Zellstoffe geben N. I. Nikitin und I. A. Nagrodsky[2]) an. Die Standardmethode zur Viscositätsbestimmung hochviscoser ungebleichter Zellstoffe und das übliche Schnellverfahren geben häufig voneinander stark abweichende Werte. Auch untereinander schwanken die Werte nach der Schnellmethode sehr stark. Die Streuung der Viscositätswerte wird durch den höheren Gehalt an Lignin erklärt. Zweckmäßig ist es daher, die Proben vor der Untersuchung bei 55° mit Chlorkalk zu bleichen. Die angewendete Menge des aktiven Chlors entspricht der Björkman-Zahl. Werden mit dem so vorbehandelten Material die Viscositätswerte nach dem Schnellverfahren ermittelt, so streuen die Resultate nur um 5%. Die Erhöhung des aktiven Chlors um 11% hat nur geringen Einfluß auf die Ergebnisse. Die Vergrößerung des Luftvolumens während der Auflösung der Cellulose von 25 auf 65 *ccm* verändert die Viscosität um 9%. Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse muß man darum die Auflösung der Zellstoffe in einem Glas von bestimmtem Inhalt vornehmen. L. Hänel.

[1]) Angew. Chem. **50**, 480 (1937). — [2]) Zellstoff u. Papier **16**, 399. Papier Ind. (russ.) **14**, Nr. 12, S. 13 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I. 2904 (1937).

Glas und Glasrohstoffe. Einen Vergleich zwischen der Standardmethode und gewissen Schnellmethoden für die Analyse von einfachen Gläsern stellen J. D. Cauwood und Violet Dimbleby[1]) an. Eine Anzahl von Natronsilicatgläsern, die zum Teil auch Magnesiumoxyd enthielten, wurden auf Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, sowie auf die Summe von Eisenoxyd + Aluminiumoxyd + Titandioxyd analysiert. Es wurde nach der Standardmethode gearbeitet, die 1 *g* Substanz mit Natriumcarbonat aufschließt und zweimal mit Salzsäure abraucht, um die Kieselsäure zu entfernen, und dann Arsen mit Schwefelwasserstoff, Aluminium + Eisen + Titan mit Ammoniak, Calcium als Oxalat fällt. Ferner wurden die gleichen Proben nach einer Schnellmethode analysiert, die den sauren Aufschluß benutzt und mit Fluorwasserstoffsäure + Schwefelsäure arbeitet. Es zeigte sich, daß zwischen den Resultaten der beiden Methoden nur geringe Differenzen bestehen und daß beide normalen Ansprüchen genügen, wenn bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden. Es muß bei der Zersetzung der Gläser langsam und besonders vorsichtig gearbeitet werden; ferner ist darauf zu achten, daß die Fluorwasserstoffsäure vor Aufnahme des Rückstandes mit Salzsäure restlos vertrieben ist. Der zurückbleibende Rest an Schwefelsäure darf nur verschwindend gering sein, so daß die nachfolgenden Umsetzungen in einer nahezu rein salzsauren Lösung erfolgen.

Die Verwendung des Reagenses 8-Oxychinolin bei der Alkalibestimmung nach Berzelius in Natronsilicatgläsern schlägt R. F. R. Sykes[2]) vor, der die genannte Methode insofern modifiziert, als er nach dem Aufschluß des Glases mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure das vorhandene Eisen und Aluminium als Hydroxyde und gleichzeitig das Calcium als Oxalat fällt. In dem Filtrat wird das Magnesium zusammen mit dem restlichen Aluminium mittels 8-Oxychinolins bei einem p_H-Wert von 9,5 bis 10 niedergeschlagen. Hierauf wird das Natrium wie üblich als Natriumsulfat bestimmt. Um die Brauchbarkeit der Methode zu zeigen, wurden unter Anwendung von 1,0, 0,5 und 0,25 *g* Proben Natriumoxyd-Vergleichsbestimmungen in drei verschiedenen Natronsilicatgläsern durchgeführt und mit den Resultaten verglichen, die nach der Methode von G. F. Smith erhalten wurden. Bei Verwendung von 0,5 *g* Glas traten die geringsten Abweichungen vom Mittelwert auf; sie betrugen nur 0,3–0,4% des Gesamtalkaligehaltes. Berechnet auf den Gesamtalkaligehalt, lagen die Mittelwerte nach der modifizierten Berzeliusmethode bei Verwendung von 0,5 *g*-Proben um 0,3–0,6 *g* höher als die nach der Methode von Smith erhaltenen Resultate. Als Vorteil, insbesondere bei Serienuntersuchungen, fällt ins Gewicht, daß diese modifizierte Arbeitsweise zu einer großen Zeitersparnis führt.

Seine Bestimmung von Alkali nach der Autoklavmethode[3])

---

[1]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 338 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I. 5019 (1937). — [2]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 345 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5020 (1937). — [3]) Journ. Soc. Glass Technol. **19**, 22 T (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1422 (1935).

arbeitet A. R. Wood[1]) nach. Die Alkalibestimmung von verschiedenen Fenstergläsern, also von Natronsilicatgläsern und Natronkalkmagnesiumsilicatglas, die in einigen Fällen auch Aluminiumoxyd bis 1,6% enthielten, ergaben bei Natriumsilicatgläsern einen Fehler von $\pm 0{,}15\%$ und bei solchen, die noch Magnesiumoxyd enthielten, $\pm$ 0,2% Fehler. Geringe Mengen Borsäure stören die Methode nicht. Schwermetalle wie Barium, Blei und Zink müssen unter allen Umständen abwesend sein.

Die Bestimmung von Eisen im Glas hat N. E. Densem[2]) zum Gegenstand einer Abhandlung gewählt. Es wird ein Überblick über die Technik, die Fehlerquellen und die Zuverlässigkeit der colorimetrischen, der gravimetrischen, der elektrometrischen und der volumetrischen Methoden zur Bestimmung des Gesamteisengehaltes von Glas angegeben. Bei niedrigem Eisengehalt ist auf Grund der Untersuchungen die colorimetrische Methode mit Kaliumrhodanid in salzsaurer Lösung infolge ihrer Einfachheit und Zuverlässigkeit zu empfehlen. Liegen Gläser mit einem Eisengehalt von mehr als 0,2% Eisenoxyd vor, so wird mit Vorteil die Reduktionstitration mit 1%iger $TiCl_3$-Lösung und Kaliumrhodanid als Indikator angewendet. Aus dem Studium der verschiedenen Faktoren, die den Oxydationszustand des Eisens während der Behandlung des Glases vor der eigentlichen Titration verändern können, ergab sich eine Bestimmung von Ferro- neben Ferrioxyd, die sich an die Methode von J. H. Pratt[3]) anlehnt. Die Zersetzung des Glases wird in einem Tiegel vorgenommen, der in eine von Kohlendioxyd durchströmte Gaskammer eingeschlossen wird, damit eine Oxydation durch den Luftsauerstoff ausgeschlossen ist. Aus dem gleichen Grund muß auch das zur Verwendung kommende Säuregemisch aus Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure vor dem Eintragen der pulverisierten Probe in einem Platintiegel 15 Min. lang in der Gaskammer gekocht werden. Der Schwefelsäuregehalt des von Pratt empfohlenen Säuregemisches wird um ein Drittel verringert. Das zur Aufnahme des Tiegelinhaltes bestimmte Borsäure-Schwefelsäure-Gemisch muß ebenfalls luftfrei sein, um Komplikationen bei der Titration mit Kaliumpermanganat zu vermeiden. Vergleichende Analysen zeigten, daß die Methode nur bei verhältnismäßig reinen Gläsern bis herab zu Eisenoxydgehalten von 0,01% befriedigende Resultate liefert. Die Gegenwart von Aluminiumoxyd stört und verursacht viel zu hoch liegende Werte.

Zur Bestimmung von Eisen in Sand und Glas wendet A. R. Wood[4]) folgende Methode an. Er löst das zu untersuchende Material in Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und verdampft dann die Lösung bei etwa 140 bis 160° zur Trockne. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen; durch Zugabe von Bromwasser wird die Oxydation sichergestellt und das überschüssige Brom durch

[1]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 351 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5020 (1937). — [2]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 303 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5019 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **56**, 592 (1917); vgl. auch **101**, 50 (1935). — [4]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 324 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5019 (1937).

Kochen entfernt. In der so erhaltenen Lösung kann das Eisen durch Titration mit Titantrichlorid leicht bestimmt werden. Die Reagenzien sind für die Analyse einer besonderen Reinigung zu unterziehen.

Das gleiche Problem wird in einer Arbeit: Die Bestimmung von geringen Mengen Eisenoxyd in Rohmaterialien und Glas von A. Dietzel[1]) untersucht. Es wird vorgeschlagen, das Eisen vollständig zu reduzieren und dann das zweiwertige Eisen mit einer 0,001 n-Cerisulfat- oder einer Kaliumpermanganatlösung gegen Tri-o-phenanthrolinferrosulfat als Indikator zu titrieren. Man kann aber auch mit guten Resultaten nach vorhergehender vollständiger Oxydation das dreiwertige Eisen mit 0,001 n-Titantrichloridlösung und Kaliumrhodanid als Indikator titrieren. Die elektrometrische Titration eignet sich nur für Bestimmung von größeren Eisenmengen. Wenig Zweck hat die spektralanalytische Untersuchung, da sie eine kostspielige Apparatur verlangt und nur eine Genauigkeit von 20% erreicht.

In diesem Zusammenhang sei auch auf eine Arbeit über die colorimetrische Methode für die Bestimmung von kleinen Mengen (Maximum $0{,}1\,^0/_0$) Eisenoxyd in Rohmaterialien und Glas verwiesen, in der L. Springer[2]) zweckmäßige Einzelheiten angibt, wie die zu untersuchenden Proben vorzubehandeln sind, um das gesamte Eisen in Lösung zu bringen.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Qualität von Wasserglas (Natriumsilicat) hat W. A. Salesski[3]) ausgearbeitet. Es wird der Prozentgehalt der festen Körper in der Lösung und der Modul des Natriumsilicats bestimmt. Der Modul des Natriumsilicats ergibt sich aus dem Quotienten Siliciumdioxyd/Natriumoxyd (beide in Prozenten). Die Beschleunigung der Methode ist durch die Abhängigkeit des Moduls des Natriumsilicats von dem spezifischen Gewicht und der Alkalität begründet.

Eine vergleichende Prüfung der Bestimmung des Sulfats in der Glasrohmaterialmischung führen M. A. Frese und N. A. Frese[4]) durch. Es wird festgestellt, daß die Methode von C. Blacher[5]) die zuverlässigsten Resultate liefert und auch am schnellsten durchzuführen ist, da eine Sulfatbestimmung nur 20 Min. benötigt. Die Methode von F. Raschig[6]), welche auf dem Ausscheiden des Sulfats mit Benzidin beruht, und die von N. A. Tananajew[7]), bei welcher das Sulfat mit Bariumchlorid abgetrennt wird und der Bariumchloridüberschuß mit Kaliumpalmitat titriert wird, dauern unverhältnismäßig viel länger.

L. Hänel.

---

[1]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 315 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5019 (1937). — [2]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 319 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5019 (1937). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1136 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1760 (1937). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1194 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4843 (1937). — [5]) Vgl. auch diese Ztschrft. **71**, 386 (1927); **90**, 23 (1932). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **73**, 167 (1928). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 274 (1933).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Untersuchung von Harn, Blut und sonstigem biologischen Material. Zur Chloridbestimmung in biologischen Flüssigkeiten verwenden A. Saifer und M. Kornblum[1]) Diphenylaminblau als Adsorptionsindikator. Die Bestimmung erfolgt in einer sauren Lösung, die bis zu 5 n an Schwefelsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure, Fluorwasserstoffsäure und Oxalsäure ist, wobei eine Lösung von Diphenylaminblau in Caprylalkohol zugesetzt wird. Urin und Blutfiltrate können direkt titriert werden, wobei der Endpunkt der Titration mit Silbernitrat sehr scharf ausfällt. Das gebildete Chlorsilber wird dabei durch den Caprylalkohol an die Oberfläche gebracht und wirkt dadurch klärend. Die Methode besitzt eine Genauigkeit von $\pm 2\%$, und man kann mit ihr noch bis herab zu 1 *mg* Natriumchlorid bestimmen.

Einen Apparat zur Bestimmung von Eiweiß und Zucker im Harn, mit dem man die Bestimmungen automatisch ausführen kann, haben S. P. Worden, I. B. Rushing und I. P. Barnes[2]) sich patentieren lassen. Der Apparat ist mit einer Selenzelle und einem Anzeigeinstrument versehen, so daß man den dem Zuckergehalt entsprechenden Strom ermitteln kann. Durch die nach Zugabe des Reagenses nach Nylander grau oder opak gewordene Lösung wird ein Lichtstrahl geschickt, der dann mit Hilfe der genannten Apparatur gemessen wird.

Zum Nachweis von Brenztraubensäure im Harn fällen A. P. Suñer und M. Farrán[3]) 10 *l* Harn, den sie mit 1% Salzsäure angesäuert haben, durch Zusatz von 1 *ccm* einer salzsauren Dinitrophenylhydrazinlösung. Man läßt die Mischung 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, saugt dann durch ein Papierfilter ab und wäscht den Niederschlag erst 3mal mit warmer 2 n-Salzsäure und dann 2mal mit kaltem Wasser aus. Dann laugt man den Niederschlag nebst Filter 3 Stdn. mit Toluol aus und filtriert. Sodann extrahiert man das Filtrat in einem Scheidetrichter so lange mit gesättigter Sodalösung, bis die letztere nicht mehr braun gefärbt wird. Die vereinigten Sodalösungen neutralisiert man mit konz. Salzsäure, wobei das Hydrazon als gelblicher Niederschlag ausfällt. Dann schüttelt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag so lange mit Essigäther aus, bis die wäßrige Lösung entfärbt ist. Den das Hydrazon enthaltenden Essigäther destilliert man im Vakuum bei 20° ab, löst den Rückstand in Petroläther und filtriert. Man entfernt den Petroläther ebenfalls im Vakuum, löst den Rückstand in gesättigter Sodalösung und wiederholt nochmals alle Operationen von der Fällung mit konz. Salzsäure an. Nach einer dritten Behandlung mit Sodalösung und Fällung mit konz. Salzsäure wird wieder mit Essigäther ausgeschüttelt und dieser jetzt 2—3mal mit

[1]) Journ. of Biol. Chem. **114**, 551 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 674 (1937). — [2]) A. P. 2056497; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 945 (1937). — [3]) Biochem. Ztschrft. **287**, 113; **288**, 294 (1936).

warmem destillierten Wasser gewaschen. Nach Entfernung des Essigäthers durch Abdampfen wird ein Hydrazon erhalten, welches durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt werden kann und dann einen Schmelzpunkt von 216° besitzt. Ferner gibt es mit alkoholischer Kalilauge die charakteristische Rotfärbung.

Die von H. Aron[1]) angegebene Methode zur Calciumbestimmung im Harn und in den Faeces hat Greta Hammarsten[2]) mit geringen Abänderungen zur Bestimmung von Calcium bei Stoffwechselversuchen geeignet gefunden. Die Verfasserin führt die Fällung mit Alkohol in einer stark schwefelsauren Lösung aus, wobei nur Spuren von Kieselsäure anwesend sein dürfen, da diese sonst mitgefällt wird. Die genaueren Versuchsbedingungen sind in der Arbeit angegeben.

Zur Bestimmung der Harnsäure im Harn geben B. Melichar und L. Všetečka[3]) eine mikrotitrimetrische Methode an. In ein Zentrifugierglas mit schmalem Boden pipettiert man 1 *ccm* Harn und 1,5 *ccm* Milchsäure, mischt und gibt 6 *ccm* klare Silberlactatlösung zu. Man mischt mit einem Glasstab gut durch, spritzt den Stab mit wenig Wasser ab und läßt 5 Min. vor Licht geschützt stehen. Dann zentrifugiert man, gießt die klare Flüssigkeit ab, verreibt den Niederschlag mit 3 *ccm* n-Salzsäure, gibt 3 *ccm* n-Lauge und unter Rühren 8 Tropfen 10%ige Kaliumjodidlösung hinzu. Das Rühren hat den Zweck, die Bildung von kolloidem Jodsilber zu verhindern. Hierauf setzt man 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und soviel n-Kalilauge hinzu, daß die Flüssigkeit fast alkalische Reaktion zeigt, und dann wiederum 2 Tropfen n-Salzsäure und 0,1 *g* festes Natriumbicarbonat. Nach Auflösung des letzteren zentrifugiert man, gießt die klare Flüssigkeit in einen Titrierkolben, wäscht das Jodsilber mit 5 *ccm* Wasser aus und gibt 0,4 *g* festes Natriumbicarbonat und 0,5 *ccm* 10%ige Dinatriumphosphatlösung zur Lösung zu, deren p_H-Wert jetzt 7,40 betragen soll. Nun füllt man mit Wasser auf 50—100 *ccm* auf und titriert aus einer Mikrobürette mit einer 0,01 n-Chloraminlösung nach Zugabe von 2 *ccm* Stärkelösung oder einer 1‰igen α-Naphthoflavonlösung bis auf nahezu Blau.

S. A. Poworinskaja[4]) beschreibt die Herstellung eines konstanten Standardkeiles, den sie mit Hilfe von Lackmus und Methylenblau herstellt und den sie zur Anwendung im Colorimeter nach W. Autenrieth bei der Bestimmung der Harnsäure nach der Methode von O. Folin und W. Denis[5]) benutzt.

Den Nachweis kleiner Mengen Kobalt in Urin führen Raimonde Duval und J. M. Le Goff[6]) auf elektrolytischem Wege aus. Da Kobalt als Komplexverbindung ausgeschieden werden kann, zerstört man diese zuerst, indem man den Harn mit Schwefelsäure versetzt und ungefähr $^1/_2$ Stde. kocht. Dann neutralisiert man mit Ammoniak und

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **54**, 132 (1915). — [2]) Skand. Arch. Physiol. **75**, 189 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 674 (1937). — [3]) Časopis československ. Lékárnictva **16**, 201 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2417 (1937). — [4]) Journ. Physiol. (russ.) **20**, 384 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2418 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **53**, 533 (1914). — [6]) Compt. rend. **204**, 817 (1937).

erhält so eine für die Elektrolyse genügende Konzentration. Man gibt den Harn in ein U-Rohr mit offenen Schenkeln von 3—4 *cm* Durchmesser und 25—35 *cm* Länge, taucht in jeden Schenkel eine Platinelektrode und elektrolysiert bei 60—80 Volt und 0,2 Amp. Zuerst nimmt die Anode eine bräunliche Farbe an, die später verschwindet. Allmählich färbt sich die Kathode gelb, und zwar dunkler als die Farbe des Harns ist, und es bildet sich ein weißer Niederschlag am Boden dieses Schenkels. Nach 6 Stdn. findet sich am Faden der Kathode ein schwarzer Niederschlag, den man nach Auflösen in Salpetersäure als Kobalt identifizieren kann. Auf diese Weise ist es möglich, noch 0,05 γ Kobalt nachzuweisen.

Eine Diazoreaktion des Eiweißes und ihre Anwendung in der Harnanalyse beschreibt E. Justin-Mueller[1]). Versetzt man einen eiweißhaltigen Harn mit Nitrit, β-Naphtholnatrium und Salzsäure, so erhält man beim Umschütteln einen johannisbeerroten Schaum. Die Reaktion soll einwandfreie Resultate geben, jedoch nur bei genauer Einhaltung der in der Originalarbeit angegebenen Arbeitsweise.

Eine photometrische Methode zur Bestimmung des Bilirubins in Serum und Blut haben L. Jendrassik und R. A. Cleghorn[2]) ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der Anwendung des Pulfrichschen Stufenphotometers und der Meßbarkeit der Extinktionen im Grün- und Violettlicht des diazotierten Bilirubins gegen eine diazofreie Serumverdünnung. G. Haslewood und E. King[3]) bestimmen das Bilirubin im Blut auf ähnlichem Wege. Nach ihrer Arbeitsweise mischt man 1 *ccm* des Plasmas mit 0,5 *ccm* des Diazoreagenses und 0,5 *ccm* gesättigter Ammoniumsulfatlösung und setzt zuletzt 3 *ccm* absoluten Äthylalkohol hinzu. Die durch Zentrifugieren erhaltene klare Flüssigkeit hat einen konstanten p_H-Wert, und im Niederschlag läßt sich kein Bilirubin erkennen. Mit Hilfe eines Grünlichtfilters kann man die Eigenfarbe des Plasmas ausschalten. Als gute, künstliche Standardlösung dient eine Lösung von reinem Methylrot (o-Carboxy-benzo-azo-dimethylanilin) in einer Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung von einem p_H-Wert $= 4.63$.

Zur Bestimmung der Proteine des Blutplasmas geben A. T. Cameron, J. S. Guthrie und F. D. White[4]) eine einfach durchzuführende Methode für Albumin, Globulin und Fibrin an. Sie beruht auf einem colorimetrischen Vergleich der Proteine und des Tyrosins mit dem Phenolreagens nach H. Wu. Bei der quantitativen Bestimmung von Proteinen in Harn, Plasma und Spinalflüssigkeit erhielt Th. Findley[5]) nach der Methode von Kerridge, die auf der Fällung der Proteine mit Trichloressigsäure und auf dem Vergleich mit Standardlösungen von 0,025—5,0% Protein beruht, bessere Ergebnisse als nach den bisherigen Methoden. Die Fehlergrenze war dabei geringer als 10%.

Zur Methodik der colorimetrischen Bestimmung von

[1]) Journ. Pharm. Chim. [8] **25**, 62 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2833 (1937). — [2]) Biochem. Ztschrft. **289**, 1 (1937); vgl. diese Ztschrft. **110**, 382 (1937/38). — [3]) Chemistry and Industry **56**, 98 (1937). — [4]) Canad. med. Assoc. Journ. **35**, 32 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4148 (1936). — [5]) Journ. Labor. klin. Med. **22**, 89 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4148 (1936).

Carnosin und Histidin mit Brom nach Regine Kapeller-Adler[1]) gibt N. P. Meschkowa[2]) an, daß es nach dieser Methode nicht möglich ist, die Bestimmung auszuführen. Die genannte Methode beruht auf der Bildung einer gelben Färbung mit einer essigsauren Bromlösung, wobei die Färbung nach Behandlung mit Ammoniak und primärem Ammoniumcarbonat in Tiefblauviolett übergeht. Die Diazomethode nach T. Hanke und Karl K. Koessler[3]) gibt bei Einhaltung bestimmter Regeln brauchbare Werte.

Zur Bestimmung des Eisens in phosphatreichen Materialien (Faeces oder anderen biologischen oder mineralischen Objekten) haben Rangier und Lafrançaise[4]) ein Verfahren ausgearbeitet, durch das die Möglichkeit einer Permanganatreduktion durch zuviel Salzsäure vermieden wird. Man kocht die Asche mit 100 *ccm* etwa 18%iger Salzsäure $^1/_2$ Stde. und darauf noch eine weitere $^1/_4$ Stde. mit 250 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 63,64%iger Salpetersäure. Dann filtriert man, füllt mit Wasser zu 500 *ccm* auf, setzt Ammoniak im Überschuß hinzu, saugt vom entstandenen Niederschlag ab und wäscht letzteren mit kaltem Wasser. Man suspendiert den Niederschlag in heißem Wasser, setzt in kleinen Anteilen Phosphorsäure bis zur Lösung hinzu, reduziert mit Zink unter Kontrolle durch Tüpfeln mit Ammoniumrhodanid, vertreibt den Wasserstoff durch Zugabe von Natriumbicarbonat und titriert mit 0,1 n-Permanganatlösung.

Über die Dithizonmethoden für die Bleibestimmung haben P. A. Clifford und H. J. Wichmann[5]) eine größere Arbeit veröffentlicht, in welcher sie sich sehr genau mit den verschiedenen Arten und dem Mechanismus der Mischfarbenmethode beschäftigen. Die von ihnen ausgearbeitete Methode ist eigentlich für die Untersuchung besprengter Früchte bestimmt, kann aber nach ihren Angaben auch zur Bestimmung des Bleis in biologischen Flüssigkeiten angewendet werden. In der Arbeit wird eine genaue Beschreibung der Apparatur und der Arbeitsweise gegeben sowie darauf hingewiesen, daß eine photometrische Methode zur Messung der Mischfarben die Genauigkeit noch erhöht.

Zum histochemischen Nachweis des „normalen" Bleis in optisch leeren Gewebsschnitten gibt F. Timm[6]) ein Verfahren an, um im Dunkelfeld die Verteilung und Ablagerung des normalen Bleis im menschlichen Knochen festzustellen. Nach seinen Untersuchungen steigt der Bleigehalt mit dem Lebensalter an und kann in 3 *g* Knochenasche im Mittel 0,1—0,2 *mg* betragen.

Ein Übersichtsreferat über die Methoden zur Untersuchung von Blut und anderen Körpersäften sowie über spezielle Methoden zu Harnuntersuchungen und solche zur Untersuchung von Kot und

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **264**, 131 (1933). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **240**, 199 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2581 (1936). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **39**, 497 (1919); vgl. diese Ztschrft. **101**, 316 (1935). — [4]) Journ. Pharm. Chim. [8] **24**, 266 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 945 (1937). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **19**, 130 (1936). Siehe auch H. Grubitsch und J. Sinigoj, diese Ztschrft. **114**, 30 (1938). — [6]) Arch. pathol. Anat. **297**, 502 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2582 (1936).

anderen Stoffwechselprodukten geben E. Komm und F. Kiermeier[1]) als Fortsetzung früherer Arbeiten. Der Arbeit sind genaue Literaturangaben beigegeben.

Eine vereinfachte Ausführung der Peroxydasereaktion zur Färbung von Blutausstrichen gibt A. Douglas-Sauermann[2]) an. Man benötigt zur Ausführung zwei Stammlösungen, die beide lange haltbar sind. Die erste Lösung ist eine gesättigte Lösung von reinem Benzidin in Dioxan (1,4-Diäthylenoxyd), die man vor dem Gebrauch mit der 10fachen Menge Dioxan verdünnt. Die zweite Lösung besteht aus einer 0,5%igen wäßrigen Safraninlösung, der man auf je 10 *ccm* 0,1 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzusetzt. Zur Ausführung bedeckt man den lufttrocknen Blutausstrich mit einigen Tropfen der ersten Lösung und gibt nach 20—30 Sek. die gleiche Tropfenzahl der zweiten Lösung hinzu. Man läßt 2—3 Min. einwirken, gießt die Flüssigkeit ab und wäscht mit einigen Tropfen Dioxan nach. Das Präparat trocknet man schnell durch Schwenken in der Luft. Myeloische Elemente zeigen braune Granulation und farbigen Kern, ebenso zeigen auch die meisten Monocyten eine positive Reaktion. W. Dehio.

Eine Abänderung der Nuclealfärbung nach R. Feulgen[3]) empfiehlt J. A. de Tomasi[4]). Die Abänderung besteht darin, daß man die Farbstofflösung und das Waschwasser mit Kaliumpyrosulfit versetzt sowie die Dauer der Hydrolyse auf 4—5 Min. und die Färbezeit bei tierischen Geweben auf 2 Stdn. und bei pflanzlichen auf 3—5 Stdn. ausdehnt. Daran anschließend zieht man das Präparat 3mal je 10 Min. mit einer sauren Kaliumbisulfit-Lösung aus. An Stelle von Lichtgrün empfiehlt Tomasi zur Differenzfärbung die Verwendung von Echtgrün FCF oder Orange G.

Im Gegensatz zu dieser Mitteilung haben F. Boas und O. Biechele[5]) die genannte Färbung mit den von R. Feulgen vorgeschriebenen Reagenzien an 250 Pflanzen ausprobiert; sie erhielten dabei die besten Resultate, wenn sie die Objekte nur 2—3 Min. der Hydrolyse bei 60° unterwarfen. Nach kurzem Abspülen mit Leitungswasser wurden die Objekte dann 3 Stdn. mit fuchsinschwefliger Säure gefärbt und darauf 3mal je 1—1½ Min. in dem vorgeschriebenen Waschwasser gewaschen und mit Leitungswasser abgespült. Boas und Biechele betonen in ihrer Arbeit, daß die verkürzte Hydrolysedauer gewählt ist, um die feineren Gewebeteile nicht zu zerstören. W. Dehio.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Toxikologische Untersuchungen. Über die Menge der Chlorverbindungen bei Ertrunkenen hat Ch. Soutter[6]) eine Arbeit

[1]) Pharm. Zentralhalle **78**, 113, 141, 145 (1937). — [2]) Chem. Ztg. **61**, 130 (1937). — [3]) R. Feulgen und A. Rossenbeck, Ztschrft. f. physiol. Chem. **135**, 203 (1924); durch Chem. Zentrbl. **95**, II, 66 (1924). — [4]) Stain Technol. **11**, 70 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1396 (1936). — [5]) Biochem. Ztschrft. **254**, 467 (1932). — [6]) Ann. Méd. **16**, 217 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1213 (1936).

veröffentlicht, in der er ausführt, daß die Bestimmung des Chlorgehaltes in den verschiedenen Körperflüssigkeiten, besonders im Blut, keine sichere Handhabe für die Diagnose „Ertrinkungstod" gibt.

Zur schnellen Untersuchung eines Trinkwassers auf giftige Stoffe gibt M. E. Dufilho[1]) einen systematischen Analysengang an, der mit den Einrichtungen der französischen Sanitätstruppen durchgeführt werden kann. Der Analysengang ist in Tabellenform zusammengestellt und umfaßt die wichtigsten dafür in Betracht kommenden organischen und anorganischen Stoffe. Auf die recht übersichtlich zusammengestellte Arbeit sei hier hingewiesen.

Die Reaktion von J. Mc Crae[2]) auf Salicylsäure ist dadurch verbessert worden, daß man das rosa gefärbte Reaktionsgemisch, wie F. W. Cheng[3]) in seiner Arbeit angibt, mit Wasser verdünnt, wobei die Farbe verschwindet. Auf diese Weise läßt sich Salicylsäure noch nachweisen, wenn man 20 *ccm* einer wäßrigen Lösung von 1:70000 mit Äther ausschüttelt und den Verdunstungsrückstand in der vorgeschriebenen Weise behandelt. Cheng schlägt daher vor, diese Reaktion auch im toxikologischen Analysengang nach Stas-Otto zum Nachweis von Salicylsäure zu benutzen. Auch zum Nachweis der Salicylsäure in ihren Derivaten kann diese Reaktion ohne vorhergehende Hydrolyse der Substanzen gute Dienste leisten. In caramelhaltigen Nahrungsmitteln wird die Eisenchloridreaktion oft durch Maltol verdeckt, während diese Reaktion den sicheren Nachweis gestattet. Umgekehrt kann man Urotropin nach Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure mit Hilfe von Salicylsäure nachweisen, da durch die Schwefelsäure Formaldehyd entsteht.

Zum schnellen toxikologischen Nachweis von Alkylhalogeniden und auch zu ihrer Anwendung für den Nachweis in Luft hat E. Kohn-Abrest[4]) einen Apparat konstruiert. Dieser Apparat besteht aus einem Rundkolben von etwa 3000 *ccm* Fassungsvermögen, welchem eine Waschflasche mit 5%iger Silbernitratlösung, die mit Salpetersäure angesäuert ist, vor- und zwei ebensolche Waschflaschen nachgeschaltet sind. Die beiden letzteren werden beim Versuch auf 60—70° erwärmt. An die letzte Waschflasche ist ein 30 *cm* langes und 1,4 *cm* weites Quarzrohr angeschlossen, welches in der Mitte auf 10 *cm* Länge durch einen elektrischen Widerstandsofen auf 900° erhitzt wird. An das Quarzrohr sind ein Dreikugelrohr und eine Waschflasche, die ebenfalls salpetersaure Silbernitratlösung enthalten, angeschlossen. In den Kolben füllt man 25—100 *g* der fein zerteilten Organe, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, welches vorher mit 1% Weinsäure angesäuert worden ist, schließt die Apparatur an und saugt 5 *l* Luft je Stde. durch den Apparat. Freie Salzsäure, Bromwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Blausäure usw. werden in den Waschflaschen gebunden, während die Alkylhalogenide im Glührohr zersetzt werden und das freiwerdende Halogenid

[1]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **74**, 153 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 697 (1913). — [3]) Journ. Chem. Eng. China **2**, 137 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 829 (1936). — [4]) Compt. rend. **199**, 237 (1934).

im Kugelrohr gebunden wird. In gleicher Weise kann man auch das Destillat des toxikologischen Aufschlusses behandeln. Der Apparat kann ferner auch zur Untersuchung von Luft dienen. Zum Nachweis von Kohlenwasserstoffen gibt man Baritwasser in die Absorptionsgefäße, wie es von E. Kohn-Abrest[1]) in einer anderen Arbeit beschrieben wird. In dieser sind auch der Nachweis und die Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft genau angegeben.

Zur Bestimmung von Selen in Luft-Gas-Staubgemischen verfährt man nach H. C. Dudley[2]) in der Weise, daß man das selenhaltige Gas-Luftgemisch durch 2 Gaswaschflaschen leitet, von denen jede 50 *ccm* 48%ige Bromwasserstoffsäure mit 10% freiem Brom enthält. Das Selen bestimmt man dann später auf elektrolytischem Wege wie in Selenschlamm. Auf diese Weise lassen sich noch Selenmengen von 0,005—0,30 *mg* Selen im Liter Luft feststellen. Diese Ausführung ist auch anwendbar für die Bestimmung von Selenwasserstoff, Methyl- und Äthylselenid oder Selenigsäureanhydrid. In staubhaltiger Luft sammelt man den selenhaltigen Staub auf einem Glasfrittenfilter mit aufgelegter Asbestschicht und bestimmt in ihm direkt das Selen. Die Luft selbst wird dann wie oben angegeben untersucht.

Einen vollständigen Analysengang zum Nachweis giftiger Metalle gibt E. Ivanoff[3]). Nach seiner Methode gelingt es, noch Milligramme der verschiedenen Metalle in 300 *g* Fleisch nachzuweisen. Zuerst filtriert man die Flüssigkeit mit der zerstörten Substanz, entfernt das Chlor durch Durchleiten eines Kohlensäurestromes, verwirft die ungelösten Fettstoffe und alkalisiert $^1/_3$ des Filtrates mit gesättigter Sodalösung. Man setzt 12—15 *ccm* einer 20%igen Natriumsulfidlösung hinzu, filtriert und wäscht so lange mit warmem Wasser nach, bis dieses farblos abläuft. Das Filtrat stellt man beiseite, behandelt den auf dem Filter verbliebenen Niederschlag mit 8 *ccm* warmer verdünnter Salpetersäure, wäscht das Filter mit 4 *ccm* siedendem Wasser nach und teilt die vereinigten Filtrate in 6 Teile; den unlöslichen Rückstand bewahrt man auf. Zum ersten Teil des Filtrates setzt man einige Tropfen 16%ige Salzsäure und 2—3 Tropfen 20%ige Kaliumrhodanidlösung zu: eine rote Färbung zeigt Eisen an. Den zweiten Teil des Filtrates versetzt man mit einem geringen Überschuß 15%iger Natronlauge, filtriert und säuert das Filtrat mit 16%iger Salzsäure an. Man engt die angesäuerte Flüssigkeit bis auf einige Tropfen ein und gibt diese zu einer Mischung, bestehend aus 3 *ccm* 2%iger Kaliumferrocyanidlösung, 2 *ccm* 0,01%iger Tropäolinlösung und einem Tropfen 16%iger Salzsäure: eine Rot-Grün-Trübung weist Zink nach. Den dritten Teil des Filtrates macht man entweder mit 10%igem Ammoniak schwach alkalisch, setzt 2 *ccm* 1%ige alkoholische Benzoinoximlösung hinzu und säuert mit Eisessig schwach an; eine dabei entstehende grüne Farbe oder eine Fällung zeigt bei Abwesenheit von Platin-

[1]) Documentat. sci. **40**, 297 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1210 (1936). — [2]) Americ. Journ. Hyg. **24**, 227 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3366 (1937). — [3]) Journ. Pharm. Belg. **18**, 59, 79 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1397 (1936).

metallen Kupfer an; oder man setzt zum Filtrat 0.5 *g* Weinsäure hinzu und alkalisiert dann mit Ammoniak, setzt einige Tropfen einer kalt gesättigten Rubeanwasserstofflösung zu, kocht auf und säuert nach dem Erkalten mit 16%iger Salzsäure an. Ein schwarzer Niederschlag oder eine Trübung zeigt vor allem Kupfer an, doch können auch Nickel und Kobalt zugegen sein. Zum vierten Teil des Filtrates setzt man soviel Ammoniak hinzu, daß die Reaktion noch schwach sauer bleibt, und dann 10 *ccm* des Reagenses nach E. Léger (2 *g* Cinchonin gelöst in 10 *ccm* 13%iger Schwefelsäure, 4 *g* Kaliumjodid gelöst in 8 *ccm* Wasser, 5 *g* Natriumsulfat gelöst in 30 *ccm* Wasser und alle drei Lösungen zusammen mit Wasser zu 100 *ccm* aufgefüllt); ein kressefarbiger Niederschlag zeigt Wismut an (viel Blei, Silber, Kupfer stören dabei und geben gelbe Niederschläge). Den fünften Teil des Filtrates versetzt man zum Nachweis von Blei mit 15%iger Lauge bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein, dann neutralisiert man mit 14%iger Essigsäure, filtriert und gibt zum Filtrat 10 *ccm* einer 2%igen Lösung von Natriumbisulfit. Bei Gegenwart von Blei entsteht eine weiße Trübung. Den sechsten Teil alkalisiert man mit konz. Ammoniak, setzt 5 *ccm* 10%ige Thiosulfatlösung und etwa 3 *ccm* 20%ige Ammoniumrhodanidlösung hinzu, filtriert die Lösung nach einigen Minuten ab und läßt sie zu etwas Kaliumjodid hinzutropfen; ein gelber Niederschlag oder eine Trübung zeigt Thallium an. Den anfangs erhaltenen und beiseite gestellten Niederschlag löst man in 3—4 *ccm* Königswasser, neutralisiert die Lösung mit einer gesättigten Sodalösung und tropft dann 10 Tropfen 1%ige alkoholische Diphenylcarbazidlösung und darauf gesättigte Sodalösung hinzu; eine Violettfärbung vor der Alkalisierung zeigt Quecksilber an.

Das anfangs erhaltene Filtrat der Natriumsulfidfällung säuert man mit 16%iger Salzsäure schwach an, filtriert nach einer halben Stunde und wäscht mit warmem Wasser solange nach, bis dieses farblos abläuft; dann löst man den Niederschlag auf dem Filter in etwa 3 *ccm* warmer 16%iger Salzsäure, dampft die Lösung mit 1—2 *ccm* 20%iger Natriumnitritlösung bis fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit 1 *ccm* 16%iger Salzsäure auf und tropft diese Lösung zu 10 *ccm* einer 0.01%igen Rhodanin-B-Lösung. Eine Rosa- bis Veilchenfärbung zeigt Antimon an. Zum Nachweis von Chrom neutralisiert man 10 *ccm* der ursprünglichen Aufschlußlösung mit 15%iger Lauge und dampft die Lösung ein; den Rückstand erhitzt man 10 Min. in einem Eisentiegel, mischt ihn mit 1 *g* Natriumsuperoxyd, erhitzt ihn nochmals einige Minuten und löst ihn in 30 *ccm* siedendem Wasser. Die erhaltene Lösung filtriert man, kühlt ab und säuert das Filtrat mit 30%iger Schwefelsäure an; bei Gegenwart von Chrom entsteht bei Zugabe einiger Tropfen 1%iger alkoholischer Diphenylcarbazidlösung eine violettrote Färbung. Zum Nachweis von Zinn erwärmt man 25 *ccm* der Zerstörungsflüssigkeit mit 3 *ccm* 20%iger Aluminiumsulfatlösung und überschüssigem 10%igem Ammoniak 20 Min. lang ohne zu kochen. Man filtriert und wäscht mit warmem Wasser nach. Den Niederschlag auf dem Filter löst man in 5 *ccm* warmer 16%iger Salzsäure, kocht die Lösung mit einem Stückchen Eisen und 1—2 Tropfen

36%iger Salzsäure auf, läßt die Reaktion 5 Min. einwirken und filtriert dann. Zum abgekühlten Filtrat setzt man 2 Tropfen 0,25%iger Kakothelinlösung hinzu, wobei sich die Lösung bei Gegenwart von Zinn amethystfarben färbt. Zum Nachweis von Silber schüttelt man 50 *ccm* der Zerstörungsflüssigkeit wiederholt 5—10 Min. mit etwas Kaliumjodid, filtriert, wäscht mit Wasser und gießt 5 *ccm* einer wäßrigen Kaliumbromidlösung 3—4 mal durch das Filter. Das Filtrat säuert man mit 13%iger Schwefelsäure an und setzt einige Tropfen einer gesättigten Lösung von Dimethylaminobenzyliden-rhodanin in Aceton und 50 *ccm* Wasser hinzu; bei Gegenwart von Silber tritt eine veilchenblaue Färbung auf.

Zum chemisch-toxikologischen Nachweis der Ameisensäure gibt F. Ballotta[1]) eine Arbeitsweise an. Man zieht das fein zerriebene Fleisch mit kaltem Wasser aus, filtriert und erhitzt das Filtrat mit überschüssigem metallischem Magnesium am Rückflußkühler. Der dabei gebildete Formaldehyd wird abdestilliert und mit Morphin-Schwefelsäure colorimetrisch nachgewiesen.

Beim Nachweis von Phosphorsäure-Vergiftungen halten J. H. Křepelka und J. Chemař[2]) den Nachweis durch die charakteristische Färbung der Wasserstoff-Flamme, wie er von L. Dusart sowie von N. Blondlot[3]) vorgeschlagen worden ist, für unzuverlässig, da durch eine vorgeschrittene Zersetzung der organischen Substanz organisch gebundener Phosphor das Resultat beeinflußt. W. Dehio.

---

[1]) Boll. Chim.-Farm. **75**, 577 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1745 (1937). — [2]) III. Kongr. slovenskih Aptekara u Jugoslaviji 1935, S. 170; durch Chem. Zentrbl. **108**, I. 2418 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **1**, 129 (1862).

Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen.

II. Teil. Reaktionen der Anionen.

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 3. Oktober 1938.]

Die Gründe, die mich zur Untersuchung der Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen der Kationen veranlaßt haben[1]), gelten in noch höherem Maße für die Anionen, da die Angaben über die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Reaktionen der Anionen noch dürftiger sind und untereinander noch weniger übereinstimmen. Es lag außerdem die Vermutung nahe, daß eine systematische Untersuchung der Reaktionen der Anionen in dieser Hinsicht zu einem tieferen Einblick in die Erscheinungen führen wird, die in Zusammenhang mit der Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen stehen, da die bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit der Kationen angewendeten Reagenzien solche Anionen enthalten, die mit dem entsprechendem Kation charakteristische Erscheinungen geben, wobei das Anion im Überschuß zugesetzt wird. Das Umgekehrte erfolgt bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit der Anionen. Es war nun von Interesse, zu verfolgen, welchen Einfluß diese Umkehrung der Umstände auf die Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion ausüben wird.

Meine Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Anionenreaktionen wurden auf dieselbe Weise ausgeführt wie die Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Kationenreaktionen. Die dabei eingehaltenen Hauptbedingungen sind die Folgenden:

1. Von der betreffenden reinen Verbindung wurden einige Lösungen mit genau bekannter Konzentration vorbereitet, von denen jede nachfolgende 10mal verdünnter war als die vorige. Die Reagenslösung wurde ebenfalls mit bekannter Konzentration und aus reinstem Präparat bereitet.

2. Bei allen Versuchen betrug das Gesamtvolumen der einzelnen Proben 10 *ccm*.

3. Die Beobachtungen wurden mit freiem Auge und nach bestimmten Zeitabständen durchgeführt; die letzte Beobachtung wurde aber in jedem Fall nach 24 Stdn. angestellt.

[1]) Diese Ztschrft. **114**, 81 (1938).

4. Die Versuche wurden serienweise und bei Zimmertemperatur ausgeführt. Stets wurde ein Blindversuch neben den Hauptversuchen einer Versuchsreihe durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit habe ich die Empfindlichkeit der Reaktionen derjenigen Anionen untersucht, die in der analytischen Praxis häufig Anwendung finden. Es sind dabei diejenigen gewöhnlichen Reaktionen untersucht worden, deren Empfindlichkeit verhältnismäßig groß und nach der Methodik der vorliegenden Untersuchungen bestimmbar ist. Ich habe z. B. die Kakodylreaktion für das Acetat-Ion oder die Diphenylaminreaktion für das Nitrat-Ion nicht untersucht, weil man für solche Bestimmungen andere Volumina und überhaupt eine andere Methodik anwenden muß.

Im folgenden werde ich im allgemeinen der Systematik der Anionen folgen, die ich für den systematischen Gang zur Erkennung und Trennung der Anionen vorgeschlagen habe[1]).

A. Versuchsteil.

I. Anionen der ersten Gruppe: CO_3'', CN', S'', S_2O_3'', SO_3'', NO_2'.

1. Empfindlichkeit der Reaktionen des Carbonat-Ions.

Für diese Untersuchungen wurden folgende Lösungen von Natriumcarbonat benutzt:

Na_2CO_3-Lösung I: 1 *ccm* enthält 0,0021 *g* CO_3'',
Na_2CO_3-Lösung II: 1 „ „ 0,00021 *g* CO_3'',
Na_2CO_3-Lösung III: 1 „ „ 0,000021 *g* CO_3'',
Na_2CO_3-Lösung IV: 1 „ „ 0,0000021 *g* CO_3''.

Es wurde die Reaktionsempfindlichkeit gegenüber Lösungen von Bariumchlorid, Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Silbernitrat und Bleinitrat untersucht. Diese Versuche werde ich etwas ausführlicher wiedergeben, um das Untersuchungsverfahren dadurch klarzustellen.

Reaktion mit Bariumchlorid.

Für diese Untersuchungen wurde als Reagens eine 0,5 n-Bariumchloridlösung benutzt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I (S. 307) wiedergegeben.

Bei allen Versuchen war das Gesamtvolumen 10 *ccm*. Die Menge der Bariumchlorid-Lösung betrug für die Versuche 1 bis 6 1 *ccm* und für die Versuche 7 bis 12 0,1 *ccm*.

Mit den Versuchen 1 bis 3 und 7 bis 9 wurde die angenäherte Empfindlichkeit der Reaktion ermittelt, mit den übrigen Versuchen die genaue Empfindlichkeit. Die Versuche zeigen, daß bei der Reagensmenge von 1 *ccm* Versuch 5 der Grenzversuch ist und bei der Reagensmenge von 0,1 *ccm* der Versuch 11.

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 395 (1936).

Tabelle I.

Nr.	Natriumcarbonatlösung	Wasser *ccm*	0,5 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Erscheinung
1	1 *ccm* Na_2CO_3-Lösung I	8	1	Trübung sofort
2	1 „ Na_2CO_3-Lösung II	8	1	Trübung nach $^1/_2$ Stde.
3	1 „ Na_2CO_3-Lösung III	8	1	keine Trübung nach 24 Stdn.
4	8 „ Na_2CO_3-Lösung III	1	1	schwache Trübung nach 15 Stdn.
5	6 „ Na_2CO_3-Lösung III	3	1	ganz schwache Trübung nach 24 Stdn.
6	0 „ Na_2CO_3-Lösung	9	1	Blindversuch
7	1 „ Na_2CO_3-Lösung I	8,9	0,1	Trübung sofort
8	1 „ Na_2CO_3-Lösung II	8,9	0,1	Trübung nach 15 Stdn.
9	1 „ Na_2CO_3-Lösung III	8,9	0,1	keine Trübung nach 24 Stdn.
10	8 „ Na_2CO_3-Lösung III	1,9	0,1	keine Trübung nach 24 Stdn.
11	9 „ Na_2CO_3-Lösung III	0,9	0,1	ganz schwache Trübung nach 24 Stdn.
12	0 „ Na_2CO_3-Lösung	9,9	0,1	Blindversuch

Es folgt aus den Ergebnissen dieser Versuche, 1. daß die Versuchsdauer ein Faktor bei der Bestimmung der Empfindlichkeit dieser Reaktion ist, und 2. daß bei der Reagensmenge von 1 *ccm* die Empfindlichkeit der Reaktion 0,000126 $g = 126\ \mu g$ für 10 *ccm* und bei einer Reagensmenge von 0,1 *ccm* 0,000189 $g = 189\ \mu g$ beträgt.

Auf ähnliche Weise wurden die Reaktionen mit Strontiumchlorid, Calciumchlorid, Silbernitrat und Bleinitrat untersucht. In Tabelle II sind die bei diesen Untersuchungen festgestellten Grenzversuche angegeben.

Tabelle II.

Nr.	Na_2CO_3-Lösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Reagenslösung	Empfindlichkeit in $\mu g\ CO_3''$ für 10 *ccm*
1	6 *ccm* Na_2CO_3-Lösung III	3	1 *ccm* 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	126
2	9 „ Na_2CO_3-Lösung III	0,9	0,1 „ 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	189
3	8 „ Na_2CO_3-Lösung III	1	1 „ 0,5 n-$SrCl_2$-Lösung	168
4	2 „ Na_2CO_3-Lösung II	7	1 „ n-$CaCl_2$-Lösung	420
5	1 „ Na_2CO_3-Lösung III	8	1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	21
6	3,5 „ Na_2CO_3-Lösung II	5,5	1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung	74
7	1 „ Na_2CO_3-Lösung III	7	1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung + 1 *ccm* n-CH_3COONa-Lsg.	21

Für diese und für die anderen ähnlichen Tabellen gilt das Folgende: In der ersten Spalte ist in Kubikzentimetern die Menge der Natriumcarbonat-Lösung angegeben, die mit dem betreffenden Reagens Grenzerscheinungen gibt. Die dritte Spalte enthält die Menge und die Konzentration des angewendeten Reagenses. Die Zahlen in der zweiten Spalte zeigen die zugesetzte Wassermenge an und in der vierten Spalte sind die Empfindlichkeitswerte der verschiedenen Reaktionen in μg des betreffenden Anions, hier CO_3'', für 10 *ccm* angegeben.

Es sei hierzu noch bemerkt, daß die Reagenslösungen von Bariumchlorid, Strontiumchlorid, Calciumchlorid und Silbernitrat weiter nichts enthielten. Nur die Bleinitratlösung enthielt noch 0,4 *ccm* konz. Salpetersäure in 200 *ccm*, die zur Vermeidung der Hydrolyse zugesetzt wurde.

Aus der Tabelle II (S. 307) ist zu ersehen, daß von den untersuchten Reaktionen des Carbonat-Anions am empfindlichsten diejenigen mit Silbernitrat und Bleinitrat + Natriumacetat sind. Die Empfindlichkeit der Reaktionen mit Calciumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid nimmt mit der Zunahme des Atomgewichts des Erdalkalimetalls zu.

Bei der Fällung von Carbonat-Ionen mit Strontiumchlorid und Calciumchlorid beobachtet man ähnliche Erscheinungen wie bei der Fällung mit Bariumchlorid. Bei der Reaktion mit Silbernitrat erhält man aus verdünnten Lösungen bläuliche Suspensionen, die langsam koagulieren. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei der Reaktion mit Bleinitrat. Die Tatsache, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit Bleinitrat + Natriumacetat größer ist als bei Zusatz von Bleinitrat allein, ist leicht zu erklären, wenn man berücksichtigt, daß die Lösung von Bleinitrat Salpetersäure enthält.

Es sei noch das Folgende hinzugefügt. Die Empfindlichkeiten der Reaktionen für die Kationen des Bariums, Strontiums und Calciums mit dem Reagens Natriumcarbonat sind:

$Ba^{\cdot\cdot}$ 112 μg,
$Sr^{\cdot\cdot}$ 66 μg,
$Ca^{\cdot\cdot}$ 111 μg[1]).

Diese Zahlen sind überhaupt niedriger als die Zahlen, die für die Reaktionen des Carbonat-Ions mit den Reagenzien Bariumchlorid, Strontiumchlorid und Calciumchlorid gefunden worden sind. Außerdem ändert sich die Empfindlichkeit der Reaktionen der Kationen nicht regelmäßig mit den Atomgewichten der Kationen[2]).

2. Empfindlichkeit der Reaktionen des Cyan-Ions.

Für die nachstehenden Versuche wurden folgende Lösungen von Kaliumcyanid benutzt:

[1]) Siehe Teil I dieser Arbeit, diese Ztschrft. **114**, 81 (1938). — [2]) Über die Empfindlichkeit der von mir untersuchten Reaktionen des Carbonat-Anions habe ich in der Literatur keine Angaben gefunden.

KCN-Lösung I enthält 0,00374 *g* in 1 *ccm*;
KCN-Lösung II enthält 0,000374 *g* in 1 *ccm*;
KCN-Lösung III enthält 0,0000374 *g* in 1 *ccm*;
KCN-Lösung IV enthält 0,00000374 *g* in 1 *ccm*.

In Tabelle III sind die Grenzversuche, die Konzentration der Reagenslösungen und die Empfindlichkeiten der von mir untersuchten Reaktionen angegeben.

Tabelle III.

Nr.	KCN-Lösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Reagenslösung, Menge und Konzentration	Empfindlichkeit in μg CN' für 10 *ccm*
1	1,5 *ccm* KCN-Lösung IV	7,5	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	5,6
2	5 „ KCN-Lösung IV	4	1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung	18,7
3	2 „ KCN-Lösung II	6,9	0,1 „ n-$FeCl_3$-Lösung — Schwefel — 1 *ccm* n-Salzsäure	748,0
4	1 „ KCN-Lösung II	7,9	0,1 *ccm* n-$FeCl_3$-Lösung — Schwefel — 1 *ccm* n-Salzsäure	374,0

Bemerkung. Die QuecksilberI-nitrat-Lösung enthielt noch 6 *ccm* konz. Salpetersäure, die Lösung von EisenIII-chlorid 10 *ccm* konz. Salzsäure in 1 Liter.

Es folgt aus Tabelle III, daß die empfindlichste Reaktion die mit Silbernitrat ist. Die bei dieser Reaktion entstehenden Suspensionen koagulieren langsam. Die Empfindlichkeit der Reaktion steigt mit der Dauer der Einwirkung.

Die schwarze Suspension, die bei der Reaktion mit QuecksilberI-nitrat entsteht, wird mit der Zeit sichtbarer.

Die Reaktion mit Ferrichlorid wurde in folgender Weise ausgeführt. Bei einer Versuchsreihe setzte ich zu der Kaliumcyanid-Lösung etwas Schwefel zu, schüttelte, fügte nach 24 Stdn. noch EisenIII-chlorid-Lösung hinzu und beobachtete. Auf diese Weise ist der Versuch 3 ausgeführt worden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist bei diesen Versuchsbedingungen gering. — Bei einer zweiten Versuchsreihe (vgl. Versuch 4) wurde die Flüssigkeit nach der Zugabe von Schwefel einige Minuten gekocht und weiter wie bei 3 verfahren. Bei diesen Versuchsbedingungen ist die Reaktion etwas empfindlicher, aber noch nicht so empfindlich, wie die Reaktion $Fe^{'''} + CNS'$ oder wie von anderen Forschern bei anderen Umständen gefunden wurde. Der Hauptgrund hierfür muß darin gesucht werden, daß es sich hier um eine heterogene Reaktion handelt.

Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Cyan-Ion-Reaktionen

sind von F. P. Treadwell[1]), G. Anderson[2]), I. M. Kolthoff[3]), Th. Sundberg[4]), A. Castiglioni[5]) ausgeführt worden.

3. Empfindlichkeit der Reaktionen der Anionen S'', S_2O_3'', SO_3'' und NO_2'.

In Tabelle IV (S. 311/12) sind die von mir bestimmten Empfindlichkeiten der chemischen Reaktionen der Anionen der ersten Gruppe zusammengestellt. Für diese und für die übrigen zusammenfassenden Tabellen gilt das Folgende:

Jede Nummer entspricht einer Versuchsreihe und stellt den Grenzversuch dieser Reihe dar.

In der ersten Spalte sind die Verbindungen angegeben, die zur Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit eines gegebenen Anions benutzt worden sind. Es ist auch die Konzentration der Stammlösung angegeben, aus der die verdünnteren Lösungen bereitet worden sind.

Die zweite Spalte enthält die Konzentration der Reagenzien, der Zusätze und die von ihnen angewendeten Mengen.

In der dritten Spalte ist die Empfindlichkeit der betreffenden Reaktionen in μg des betreffenden Anions für 10 *ccm* angegeben. Zu beachten ist, daß diese Zahlen unmittelbare Versuchsergebnisse sind.

Die Zahlen der letzten Spalte stellen das Volumen in Kubikzentimetern dar, in dem 1 g des betreffenden Anions eben noch nachgewiesen werden kann. Sie sind aus den Zahlen der dritten Spalte berechnet und abgerundet.

Reaktionen des Sulfid-Ions.

Die Stammlösung von Natriumsulfid wurde frisch bereitet, indem 100 *ccm* destilliertes Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt und zu der Lösung 2 g Natriumhydroxyd zugesetzt wurden. Die Konzentration der Lösung wurde jodometrisch bestimmt.

Die Reaktionen mit Silbernitrat und Bleinitrat wurden in Gegenwart von Salpetersäure ausgeführt, um die alkalische Reaktion der Natriumsulfid-Lösung zu beseitigen. Man erhält mit diesen Reagenzien bei großen Verdünnungen dunkle Suspensionen, die sehr langsam ausflocken.

Die Versuche mit Bleiacetat wurden ausgeführt (vgl. Versuch Nr. 14), um zu verfolgen, ob die Empfindlichkeit der Reaktion $S'' + Pb^{\cdot\cdot}$ von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängt. Aus der Tabelle IV ist zu ersehen, daß die Empfindlichkeit der Reaktion größer ist, wenn als Reagenslösung Bleiacetat statt Bleinitrat benutzt wird. Es ist aber zu bemerken, daß die Verwendung von Bleiacetat als Reagenslösung

[1]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 14. Aufl., I, S. 316 (1930). — [2]) Diese Ztschrft. **55**, 459 (1916). — [3]) Diese Ztschrft. **57**, 1 (1918). — [4]) Diese Ztschrft. **61**, 110 (1922). — [5]) Diese Ztschrft. **91**, 346 (1933).

Tabelle IV.
ie Reaktionsempfindlichkeiten der Anionen CO_3'', CN', S'', S_2O_3'', SO_3'', NO_2'.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentrationen des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion: in μg für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* des Anions kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	Na_2CO_3-Lösung I enthält 0,0021 *g* CO_3'' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	126	79 300
2		0,1 *ccm* 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	189	53 000
3		1 *ccm* 0,5 n-$SrCl_2$-Lösung	168	59 500
4		1 „ n-$CaCl_2$-Lösung	420	23 800
5		1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	21	476 200
6		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . . .	74	135 000
7		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung + 1 *ccm* n-CH_3COONa-Lösung .	21	476 200
8	KCN-Lösung I enthält 0,00374 *g* CN' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	5,6	1 786 000
9		1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	18,7	534 600
10		0,1 *ccm* n-$FeCl_3$-Lösung + Schwefel + 1 *ccm* n-Salzsäure	748,0	13 400
11		0,1 *ccm* n-$FeCl_3$-Lösung + Schwefel + 1 *ccm* n-Salzsäure	374,0	26 800
12	Na_2S-Lösung I enthält 0,005 *g* S'' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 *ccm* 0,15 n-Salpetersäure . .	2,5	4 000 000
13		1 *ccm* 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung + 1 *ccm* 0,15 n-Salpetersäure . .	25,0	400 000
14		1 *ccm* n-$Pb(CH_3COO)_2$-Lösung . .	3,5	2 857 000
15		1 „ 1%ige $Na_2Fe(CN)_5NO$-Lösung	50,0	200 000
16		1 „ 1%ige $Na_2Fe(CN)_5NO$-Lösung + 1 *ccm* n-Natronlauge	5	2 000 000
17		Reaktion nach Fischer-Caro .	25,0	400 000
18		Reaktion nach Fischer-Caro .	2,5	4 000 000
19		Reaktion nach Fischer-Caro .	3,5	2 857 000
20	$Na_2S_2O_3$-Lösung I enthält 0,0045 *g* S_2O_3'' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	4,5	2 222 000
21		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . . .	900,0	11 000
22		1 „ n-$CuSO_4$-Lösung	45,0	222 000
23		1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	4,5	2 222 000
24		1 „ n-$FeCl_3$-Lösung	67,0	149 000
25		1 „ konz. Schwefelsäure	45,0	222 000
26	Na_2SO_3-Lösung I enthält 0,00189 *g* SO_3'' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	190	52 600
27		1 „ 0,5 n-$HgCl_2$-Lösung	1330	7 520
28		1 „ 1%ige $Na_2Fe(CN)_5.NO$-Lösung + 1 *ccm* $ZnSO_4$-Lösung + 0,1 *ccm* 10%ige Kalilauge + 0,1 *ccm* 10%ige $K_4Fe(CN)_6$-Lösung	133	75 200

Fortsetzung der Tabelle IV.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentrationen des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion	
			in μg für 10 *ccm*	1 *g* des Anion kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
29	KNO_2-Lösung I	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	1040	9 610
30	enthält 0,0052 *g*	1 „ n-$Pb(CH_3COO)_2$-Lösung . .	260	38 400
31	NO_2' in 1 *ccm*	1 „ 0,5 n-KJ-Lösung + 1 *ccm* 0,5 %ige Stärkelösung + 1 *ccm* n-Schwefelsäure	0,26	38 460 000
32		1 *ccm* 0,5 n-KJ-Lösung + 1 *ccm* 0,5 %ige Stärkelösung + 1 *ccm* n-Schwefelsäure	0,10	100 000 000
33		1 *ccm* 0,03 %ige Neutralrot-Lösung + 1 *ccm* n-Schwefelsäure	10,4	961 000
34		0,25 *ccm* 0,03 %ige Neutralrot-Lösung + 1 *ccm* n-Schwefelsäure	5,2	1 922 000
35		0,1 *ccm* 0,03 %ige Neutralrot-Lösung + 1 *ccm* n-Schwefelsäure	2,6	3 844 000
36		0,05 *ccm* 0,03 %ige Neutralrot-Lösung + 1 *ccm* n-Schwefelsäure	1,56	6 026 000
37		Reaktion nach Grieß	0,017	588 230 000

Bemerkung 1. In dieser Tabelle sind der Vollständigkeit halber auch die Empfindlichkeitsreaktionen der Anionen CO_3'' und CN' angegeben. Für diese Reaktionen gelten die auf Seite 308 und 309 gegebenen Erläuterungen.

Bemerkung 2. Für die Reagenslösungen von Bleinitrat, Quecksilber$_I$-nitrat und Eisen$_{III}$-chlorid gilt das auf Seite 308 und 309 Gesagte.

zur Bestimmung der Empfindlichkeit chemischer Reaktionen im allgemeinen wegen der Hydrolyse seiner Lösung unsicher ist. Diese Unsicherheit wird einigermaßen vermieden, wenn man die Beobachtungen sofort nach dem Zusammenbringen der Lösungen anstellt.

Die Versuche mit Nitroprussidnatrium wurden mit einer frisch bereiteten Lösung, und zwar unter drei verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt. Aus der Tabelle IV (S. 311/12) ist zu ersehen, daß die Empfindlichkeit dieser Farbreaktion mit der Konzentration der Hydroxyl-Ionen zunimmt.

Für die Reaktion nach Emil Fischer und H. Caro[1]) wurden p-Amidodimethylanilinchlorhydrat, n-Eisen$_{III}$-chlorid-Lösung, konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure verwendet. Die Versuche wurden bei folgenden drei verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt:

a) Bei der Versuchsreihe Nr. 17 wurden zu der Natriumsulfidlösung einige Krystalle p-Amidodimethylanilinchlorhydrat und alsdann noch

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **23**, 225 (1884).

0,5 *ccm* konz. Salzsäure und 0,1 *ccm* EisenIII-chlorid-Lösung zugesetzt. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist nicht groß.

b) Die Versuchsreihen Nr. 18 und Nr. 19 sind mit einer 0,4%igen p-Amidodimethylanilinchlorhydrat-Lösung ausgeführt worden. Man ersieht aus der Tabelle IV (S. 311/12), daß unter solchen Umständen die Empfindlichkeit der Reaktion größer ist. Bei dem Versuch 18 wurden 0,5 *ccm* von der p-Amidodimethylanilinchlorhydrat-Lösung, 0,2 *ccm* konz. Salzsäure und 0,1 *ccm* n-EisenIII-chlorid-Lösung verwendet und bei dem Versuch Nr. 19 wurden 0,2 *ccm* von der p-Amidodimethylanilinchlorhydrat-Lösung, 0,2 *ccm* konz. Schwefelsäure und 0,1 *ccm* n-EisenIII-chlorid-Lösung benutzt. Besondere Versuche zeigten ferner, daß die Empfindlichkeit der Reaktion nicht davon abhängt, ob Salzsäure oder Schwefelsäure angewendet wurden.

Es sei noch hinzugefügt, daß spezielle Versuche mir gezeigt haben, daß mit Hilfe des Geruchs des Schwefelwasserstoffs 5 μg Sulfid-Ion in 100 *ccm* wäßriger Lösung nachgewiesen werden können.

Nach E. Fischer und H. Caro[1]) können mit p-Amidodimethylanilinchlorhydrat 0,000018 *g l* nachgewiesen werden. Nach meinen Versuchsangaben ist die Empfindlichkeit der Reaktion nicht so groß.

Reaktionen des Thiosulfat-Ions.

Mit dem Reagens Silbernitrat erhält man bekanntlich zunächst eine orangefarbige Abscheidung, die beim Stehen schwarz wird. Dieser Vorgang verläuft um so schneller, je größer die Menge des Thiosulfat-Ions ist. Die Versuche zeigten, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion etwas geringer als die Empfindlichkeit der Reaktion $S'' - AgNO_3$ (vgl. Versuch Nr. 12) ist.

Die Erscheinungen, die man beim Reagens QuecksilberI-nitrat beobachtet, sind ähnlich denjenigen mit dem Reagens Silbernitrat. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist ebenso groß. — Es entstehen bei der Reaktion mit Bleinitrat (Versuch Nr. 21) große, lichtbrechende Krystalle. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist gering.

Mit KupferII-sulfat erhält man zuerst keine besonderen Erscheinungen: beim Stehen treten aber schwarze Abscheidungen auf.

Bei der Reaktion mit EisenIII-chlorid entsteht zuerst eine kirschrote Färbung, die bald verschwindet. Es müssen also die Beobachtungen sofort nach dem Zusammenbringen der Lösungen angestellt werden. Die Reaktion ist nicht sehr empfindlich, sie ist aber sehr charakteristisch.

Die Geschwindigkeit der Reaktion mit konz. Schwefelsäure (Versuch Nr. 25) ist bei verdünnten Lösungen von S_2O_3'' klein. Die Versuchsdauer ist also hier von großer Bedeutung. Die verhältnismäßig große

[1]) a. a. O.

Empfindlichkeit dieser Reaktion wird durch die kolloiden Eigenschaften des Schwefels bedingt[1]).

Reaktionen des Sulfit-Ions.

Die Reaktionen mit Silbernitrat (Versuch Nr. 26) und QuecksilberII-chlorid sind nicht charakteristisch und nicht empfindlich. Größeres Interesse verdient die Reaktion mit Nitroprussidnatrium. Ihre Empfindlichkeit hängt von der Art der Ausführung ab. Nach mehreren Versuchen wurde gefunden, daß es am zweckmäßigsten ist, die Reaktion in folgender Weise auszuführen. Zu der zu prüfenden Lösung wird 1 *ccm* 1%ige Nitroprussidnatrium-Lösung zugesetzt und alsdann 1 *ccm* von einer bei Zimmertemperatur gesättigten Zinksulfat-Lösung, 0,1 *ccm* von einer 10%igen Kaliumhydroxyd-Lösung und 0,1 *ccm* von einer 10%igen Kaliumferrocyanid-Lösung hinzugefügt. Es entstehen zuerst schwache rötliche Färbungen, und schließlich erhält man eine rosa gefärbte Fällung. Die Empfindlichkeit der Reaktion (Versuch Nr. 28) ist nicht sehr groß[2]).

Reaktionen des Nitrit-Ions.

Die Konzentration der Stammlösung von Kaliumnitrit wurde permanganometrisch bestimmt. Die Reaktion mit Bleiacetatlösung (Versuch Nr. 21) ist empfindlicher als die Reaktion mit Silbernitrat; sie ist jedoch nicht sehr sicher, da Bleiacetatlösung leicht hydrolytisch gespalten wird (vgl. S. 310 und 312).

Die Reaktion mit Kaliumjodid, Schwefelsäure und Stärkelösung (Versuche Nr. 31 bis 32) wurde einerseits bei Tageslicht und andererseits bei elektrischem Licht untersucht. Dazu veranlaßte mich der Umstand, daß, wenn die Versuche bei Tageslicht ausgeführt werden, der Blindversuch nach 15 Min. ebenfalls blau gefärbt wird, während bei elektrischem Licht dieselbe Erscheinung erst nach 2 Stdn. eintritt. Es hat sich gezeigt, daß diese Reaktion überhaupt sehr empfindlich ist und daß sie empfindlicher wird, wenn sie bei elektrischem Licht ausgeführt wird (Versuch Nr. 32).

Bei der Reaktion mit Neutralrot[3]) habe ich ausführlicher untersucht, wie sich die Empfindlichkeit ändert, wenn die Menge der Reagenslösung geändert wird (vgl. die Versuche Nr. 32 bis 36). Es wurde gefunden, daß die Empfindlichkeit größer ist, wenn das Reagens in geringerer Menge angewendet wird. Der Grund zu dieser Tatsache wird

---

[1]) Nach W. Böttger, Qualitative Analyse, 4.—7. Aufl., S. 335 (1925), kann man beim Beobachten mit Beleuchtungsapparat und bei einer Reagenslösung von Silbernitrat 1 μg S_2O_3'' in 5 *ccm* erkennen. — [2]) In der Literatur habe ich keine Zahlenangaben über die Empfindlichkeit der von mir untersuchten Reaktionen des Sulfit-Anions gefunden. — [3]) A. Zlataroff, Jahrbuch der Universität Sofia **19**, 149 (1922/23); vgl. diese Ztschrft. **62**, 219 (1923); siehe auch diese Ztschrft. **62**, 384 (1923).

klar, wenn man berücksichtigt, daß es sich hier um eine typische Farbreaktion handelt und daß die Reagenslösung ebenfalls gefärbt ist. Es sei noch bemerkt, daß, wenn der Nitritgehalt verhältnismäßig groß ist, zwar die charakteristische Blaufärbung schnell eintritt; sie wird aber beim Stehen gelblich. Ist die Nitrit-Ion-Menge gering, so ist die Blaufärbung beständiger, sie tritt aber langsamer ein. Es handelt sich also um einen bei großen Verdünnungen langsamer verlaufenden Vorgang.

Die Reagenslösung für die Reaktion nach P. Grieß wurde in bekannter Weise vorbereitet[1]). Diese Reaktion (Versuch Nr. 37) ist im allgemeinen eine der empfindlichsten. Das wird einerseits durch die Farblosigkeit der Reagenslösung und andererseits durch die intensive Farbe des Reaktionsprodukts bedingt. Die Rosafärbung tritt schneller ein, wenn die Nitritmenge größer ist; sie wird jedoch bald gelblich. Bei verdünnteren Lösungen tritt die Rosafärbung langsamer ein und bleibt auch nach einigen Tagen unverändert.

Viele Angaben über die Empfindlichkeit der Reaktionen des Nitrit-Ions sind in der letzten Auflage des Gmelinschen Handbuches der anorganischen Chemie zu finden. Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Kaliumjodid, Wasserstoff-Ion und Stärkelösung ist 0,02 *mg* N_2O_3/l. Die Empfindlichkeit der Reaktion nach Grieß ist 0,001 *mg* $NaNO_2/l$. Nach S. Vergnoux[2]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Neutralrot 0,0001 *g*/l.

II. Anionen der zweiten Gruppe: SO_4'', CrO_4'', F', C_2O_4'', $C_4H_4O_6''$.

Die Empfindlichkeit der von mir untersuchten Reaktionen der Anionen dieser Gruppe sind in Tabelle V (S. 316) zusammengestellt.

Die Angaben dieser Tabelle bedürfen noch der folgenden Ergänzungen und Erläuterungen:

Bemerkung. Die Reagenslösungen von Bleinitrat und Quecksilberinitrat enthielten Salpetersäure (vgl. S. 308 und 309).

1. Reaktionen des Sulfat-Ions.

Am empfindlichsten ist hier die Reaktion mit Bariumchlorid. Ihre Empfindlichkeit nimmt ab, wenn die Reagenslösung in geringerer Menge zugesetzt wird. Dasselbe gilt für die Reaktionen mit Bleinitrat und Strontiumchlorid, jedoch sind hier die Empfindlichkeiten bedeutend geringer. Durch Bariumchlorid ist die Abscheidung feindisperser als durch Bleinitrat und Strontiumchlorid.

Nach N. Schoorl[3]) kann man mit Bariumnitrat und bei einer Versuchsdauer von 1 Min. 5 *mg* SO_4'' in einem Liter, bei einer Versuchs-

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Aufl., I, S. 264 (1902). — [2]) Bull. Sciences pharm. **36**, 146 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 82 (1929). — [3]) Pharm. Weekbl. **44**, 121 (1907); durch Chem. Zentrbl. **78**, I, 757 (1907).

Tabelle V.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentrationen des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion in μg für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion 1 *g* des Anion kann nachgewiesen werde in einer Lösun von *ccm*
1	Na_2SO_4-Lösung I	1 *ccm* 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	3,1	3 225 000
2	enthält 0,0031 g	0,1 „ 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	12,4	806 400
3	SO_4'' in 1 *ccm*	1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . .	31,0	322 500
4		0,1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . .	217,0	46 100
5		1 „ 0,5 n-$SrCl_2$-Lösung	1085,0	9 200
6		0,1 „ 0,5 n-$SrCl_2$-Lösung	2790,0	3 600
7	$(NH_4)_2CrO_4$-	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	3,8	2 631 600
8	Lösung I enthält	0,1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung . . .	7,6	1 315 800
9	0,0076 *g* CrO_4''	1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . .	3,8	2 631 600
10	in 1 *ccm*	0,1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . .	2,3	4 347 800
11		1 „ 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	15,2	658 000
12		1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	4,6	2 173 900
13		1 „ 3%ige H_2O_2-Lösung + 1 *cm* 2 n-Schwefelsäure + 2 *ccm* Äther	38,0	263 200
14	NH_4F-Lösung I	1 *ccm* 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	7700	1 300
15	enthält 0,0051 g	1 „ 0,5 n-$SrCl_2$-Lösung	2040	4 900
16	F' in 1 *ccm*	1 „ n-$CaCl_2$-Lösung	408	24 500
17		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . .	510	19 600
18	$(NH_4)_2C_2O_4$-	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	12,4	806 400
19	Lösung I enthält	1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . .	620,0	16 100
20	0,0062 *g* C_2O_4''	1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	6,2	1 612 800
21	in 1 *ccm*	1 „ n-$CaCl_2$-Lösung	124,0	80 600
22		0,1 „ n-$CaCl_2$-Lösung.	62,0	161 300
23		1 „ 0,5 n-$SrCl_2$-Lösung	310,0	32 200
24		1 „ 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	620,0	16 100
		1 „ n-$CdSO_4$-Lösung	3100,0	3 220
25	$Na_2C_4O_6H_4$-	1 *ccm* n-$CaCl_2$-Lösung	6400	1 560
26	Lösung I enthält	1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung . . .	640	15 600
27	0,0064 *g* $C_4H_4O_6''$	1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . .	960	10 400
28	in 1 *ccm*	1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	1280	7 800
29		1 „ n-KCl-Lösung + 1 *ccm* n-Essigsäure	38610	260
30		1 *ccm* n-KOH-Lösung + 1 *ccm* n-$CuSO_4$-Lösung	640	15 600
31		1 *ccm* n-KOH-Lösung + 1 *ccm* n-$CuSO_4$-Lösung	320	31 200

dauer von 18 Stdn. 1 *mg* SO_4'' nachweisen. Die Empfindlichkeit der Reaktion nimmt in Gegenwart von Salpetersäure und Essigsäure ab. M. Górski[1]) und P. Seelhorst[2]) haben den Einfluß von verschiedenen Faktoren auf die Empfindlichkeit der Reaktion mit Bariumchlorid untersucht.

2. Reaktionen des Chromat-Ions.

Die Empfindlichkeiten der Reaktionen mit Silbernitrat und Bleinitrat sind groß. Die Tatsache, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit Bleinitrat-Lösung mit der Abnahme der Reagensmenge steigt, ist leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß die Reagenslösung Salpetersäure enthält. Die große Empfindlichkeit der Reaktion mit Bleinitrat wird nicht nur durch die Farbe und durch die geringe Löslichkeit des Bleichromats, sondern auch durch die opalescierenden Eigenschaften der Abscheidung bedingt.

Groß ist auch die Empfindlichkeit der Reaktion mit QuecksilberI-nitrat und Bariumchlorid.

Die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd (Versuch Nr. 13) habe ich in folgender Weise ausgeführt: 2 *ccm* Äther + 1 *ccm* 3%ige Wasserstoffperoxyd-Lösung + 1 *ccm* 2 n-Schwefelsäure wurden mit so viel Wasser verdünnt, daß zusammen mit der Ammoniumchromat-Lösung das Gesamtvolumen 10 *ccm* betrug. Die Ammoniumchromat-Lösung setzte ich zuletzt zu, schüttelte und beobachtete gleich die Farbe der Ätherschicht. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Empfindlichkeit dieser Farbreaktion nicht sehr groß ist.

Systematische Empfindlichkeitsbestimmungen über die Reaktionen des Chromat-Ions sind von O. Lutz und J. Jakoby[3]) durchgeführt worden. Nach diesen Untersuchungen ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Silbernitrat $52 \cdot 10^{-8}$ *g* Cr für 5 *ccm*. Ebenso groß ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit QuecksilberI-nitrat; die Reaktionsempfindlichkeit mit Wasserstoffperoxyd ist $26 \cdot 10^{-7}$ *g* Cr für 5 *ccm*. Diese Angaben stimmen ungefähr mit denjenigen der Tabelle V (S. 316) überein. — Nach G. Werther, wie nach F. H. Storer[4]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Wasserstoffperoxyd 1:40000; nach F. P. Treadwell[5]) 0,0001 *g* Chromsäure. Nach L. Guchmann[6]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Bleinitrat $15000 \cdot 10^3$ beim Beobachten mit einem Beleuchtungsapparat.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **81**, 315 (1913); vgl. diese Ztschrft. **55**, 191 (1916). — [2]) Dissertation, Weida in Thür. (1928); vgl. auch diese Ztschrft. **114**, 88 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **67**, 301 (1925/26). — [4]) Durch R. Rudisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, V. 956 (1918); G. Werther, vgl. diese Ztschrft. **1**, 72 (1862); F. H. Storer, vgl. diese Ztschrft. **9**, 71 (1870). — [5]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 14. Aufl., I, S. 131 (1930). — [6]) Durch W. Böttger, Qualitative Analyse, S. 622 (1925).

3. Reaktionen des Fluor-Ions.

Von den Abscheidungen des Fluor-Ions flockten diejenigen mit Calciumchlorid und Bleinitrat am langsamsten aus. Mit Bariumchlorid erhält man hingegen eine krystallinische Abscheidung, die schnell ausfällt. Die Empfindlichkeitswerte der Reaktionen mit den Kationen $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ nehmen mit der Zunahme des Atomgewichts des Kations ab.

Nach O. Ruff[1]) beträgt die Empfindlichkeit der Reaktion $F' + CaCl_2$ 0,02 *g/l*.

4. Reaktionen des Oxalat-Ions.

Von den Reaktionen des Oxalat-Ions sind diejenigen mit QuecksilberI-nitrat und Silbernitrat am empfindlichsten. Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Calciumchlorid wird größer, wenn die Reagensmenge abnimmt.

Am langsamsten flockten die Abscheidungen mit QuecksilberI-nitrat aus. Die Versuchsdauer ist bei den meisten Reaktionen des Oxalat-Ions von wesentlichem Einfluß.

M. Górski[2]) hat den Einfluß von verschiedenen Faktoren auf die Empfindlichkeit der Reaktion $C_2O_4'' + CaCl_2$ untersucht.

5. Reaktionen des Tartrat-Ions.

Die Empfindlichkeit der untersuchten Reaktionen dieses Anions ist überhaupt nicht groß. Die Reaktion mit KupferII-sulfat und Kalilauge führte ich auf folgende zwei Arten aus:

a) Die zusammengebrachten Lösungen wurden nach 24 Stdn. filtriert, das Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Kaliumferrocyanid auf KupferII-Ionen geprüft. Auf diese Weise wurde die Empfindlichkeit des Versuchs 30 (Tabelle V, S. 316) gefunden.

b) Die zusammengebrachten Lösungen wurden nach 24 Stdn. (ohne Filtrieren) beobachtet. Es wurde dabei die Tatsache benutzt, daß eine blau gefärbte klare Flüssigkeit entsteht, wenn die Tartratmenge verhältnismäßig groß ist. Wenn hingegen die Tartratmenge gering ist, so erhält man eine blau gefärbte Flüssigkeit und einen Niederschlag; wenn schließlich die Tartratmenge sehr gering ist, so ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag farblos. — Bei dieser Ausführungsweise ist also die Reaktion eine Farbreaktion. Versuch Nr. 31 zeigt, daß die Empfindlichkeit der Reaktion größer ist.

III. Anionen der dritten Gruppe: PO_4''', AsO_4''' und AsO_3'''.

In Tabelle VI (S. 319) sind die Resultate dieser Untersuchungen angegeben.

---

[1]) Die Chemie des Fluors, S. 80 (1920); siehe auch Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nummer **5**, S. 74 (1926). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **81**, 315 (1913); vgl. diese Ztschrft. **55**, 191 (1916).

Tabelle VI.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentrationen des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion: in μg für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* des Anions kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	Na_2HPO_4-Lösung I enthält 0,00265 *g* PO_4''' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	796	12 600
2		1 „ 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung + 1 *ccm* n-CH_3COONa-Lösung . .	796	12 600
3		1 *ccm* 0,5 n-$SrCl_2$-Lösung	796	12 600
4		1 „ n-$CaCl_2$-Lösung	398	25 000
5		1 „ n-$CaCl_2$-Lösung + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	240	41 700
6		1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	2,7	3 703 700
7		1 „ Magnesiamischung	133	72 200
8		2 „ Ammoniummolybdat-Lösg.	26,5	377 300
9		1 „ 0,5 n-$UO_2(CH_3COO)_2$-Lösung	53	188 600
10		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . . .	26,5	377 300
11		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung + 1 *ccm* n-CH_3COONa-Lösung . .	13	769 200
12	Na_2HAsO_4-Lösung I enthält 0,0045 *g* AsO_4''' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	4,5	2 222 000
13		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . .	4,5	2 222 000
14		1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	9	1 111 000
15		1 „ Magnesiamischung	450	22 200
16		1 „ 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	2 250	4 000
17		1 „ n-$CaCl_2$-Lösung	18 000	550
18		1 „ n-$CuSO_4$-Lösung	270	37 000
19		2 „ Ammoniummolybdat-Lösg.	450	22 200
20	K_2HAsO_3-Lösung I enthält 0,0094 *g* AsO_3''' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	141	70 900
21		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . . .	2 350	4 250
22		1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	940	10 600
23		1 „ Magnesiamischung	47 000	210

Bemerkung. Die Lösungen von Bleinitrat und Quecksilber-I-nitrat enthielten Salpetersäure (vgl. S. 309). — Die Magnesiamischung enthielt 13,4 *g* Magnesiumchlorid ($MgCl_2 . 6 H_2O$) + 7 *g* Ammoniumchlorid + 8 *ccm* konz. Ammoniak in 100 *ccm*. — Die Ammoniummolybdat-Lösung enthielt 15 g Ammoniummolybdat + 100 *ccm* 6 n-Salpetersäure in 200 *ccm*.

1. Reaktionen des Phosphat-Ions.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen mit Bariumchlorid, Strontiumchlorid und Calciumchlorid ist nicht groß. Der Zusatz von Natriumacetat ruft bei der letzten Reaktion eine Steigerung der Reaktionsempfindlichkeit hervor (vgl. Versuch 5).

Am empfindlichsten ist die Reaktion mit Silbernitrat. Bei großen Verdünnungen entstehen dabei gelbe Suspensionen, die sehr stabil sind.

Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Magnesiamischung ist mäßig. — Die Reaktion mit Ammoniummolybdat kann sowohl als Farbreaktion als auch als Fällungsreaktion benutzt werden. Wenn nämlich die betreffenden Lösungen zusammengebracht werden, so erhält man bekanntlich zuerst eine gelbe Färbung, die beim Stehen oder beim Kochen einen gelben Niederschlag gibt. Es wurde gefunden, daß die Empfindlichkeit der Reaktion unabhängig davon ist, ob sie als Farb- oder Fällungsreaktion benutzt wird.

Die große Empfindlichkeit der Reaktion mit Bleinitrat wird unter anderem durch die opalescierenden Eigenschaften der Abscheidung bedingt. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion nimmt beim Zusatz von Natriumacetat zu, weil die Bleinitratlösung Salpetersäure enthält.

Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Uranylacetat hängt stark von der Versuchsdauer ab.

Nach N. Schoorl[1]) sind die Empfindlichkeiten der Reaktionen mit Magnesiamischung und Ammoniummolybdat ungefähr gleich, nämlich 0,025 *mg* in 5 *ccm*. Die Reaktion mit Calciumchlorid reicht bis 0,05 *mg* je 5 *ccm*. Diese Angaben stimmen mit denjenigen der Tabelle V (S. 316) nicht gut überein.

2. Reaktionen des Arsenat-Ions.

Im Vergleich mit den Reaktionen des Phosphat-Ions zeigen die Reaktionen des Arsenat-Ions folgende Besonderheiten: Die Reaktion mit Bariumchlorid ist empfindlicher als die Reaktion mit Calciumchlorid. Die Reaktion mit Ammoniummolybdat ist als Fällungsreaktion unempfindlich. Die in dem Versuch Nr. 19 angegebene Empfindlichkeit bezieht sich auf die Farbreaktion.

Es entsteht mit Kupfersulfat eine grünliche Suspension, die schwer sichtbar ist, wenn die Reagensmenge groß und die Menge des Arsenats gering ist. Mit QuecksilberI-nitrat entsteht zuerst eine weiße Trübung, die beim Stehen gelb wird und opalescierende Eigenschaften zeigt.

Nach Berl-Lunge[2]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Magnesiamischung 111 (Reagensglas) bei direkter und 28 bei Beobachtung mit dem Beleuchtungsapparat.

3. Reaktionen des Arsenit-Ions.

Die Reaktionen des Arsenit-Ions sind überhaupt wenig empfindlich. Am empfindlichsten ist noch die Reaktion mit Silbernitrat.

---

[1]) a. a. O. — [2]) Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., I, S. 146 (1931).

IV. Anionen der vierten Gruppe: $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentrationen des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion: in μg für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* des Anions kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
$K_4Fe(CN)_6$-Lösung I enthält 0,0050 *g* $Fe(CN)_6''''$ in 1 *ccm*	1 *ccm* n-$FeCl_3$-Lösung	15	666 600
	0,1 „ n-$FeCl_3$-Lösung	5	2 000 000
	1 „ 0,5 n-$FeSO_4$-Lösung	2,5	4 000 000
	0,1 „ 0,5 n-$FeSO_4$-Lösung	3,5	2 857 000
	1 „ n-$CuSO_4$-Lösung	50	200 000
	0,1 „ n-$CuSO_4$-Lösung	37,5	266 000
	1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	10	1 000 000
	0,1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	10	1 000 000
	1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung	20	500 000
	0,1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung	20	500 000
	1 „ n-$ZnSO_4$-Lösung	25	400 000
	0,1 „ n-$ZnSO_4$-Lösung	35	285 700
	1 „ n-$CdSO_4$-Lösung	17,5	571 400
	0,1 „ n-$CdSO_4$-Lösung	5	2 000 000
	1 „ n-$MnSO_4$-Lösung	50	200 000
	0,1 „ n-$MnSO_4$-Lösung	75	133 300
	1 „ n-$NiSO_4$-Lösung	5	2 000 000
	0,1 „ n-$NiSO_4$-Lösung	5	2 000 000
	1 „ n-$Co(NO_3)_2$-Lösung	50	200 000
	0,1 „ n-$Co(NO_3)_2$-Lösung	5	2 000 000
$K_3Fe(CN)_6$-Lösung I enthält 0,0065 *g* $Fe(CN)_6'''$ in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$FeSO_4$-Lösung	3,3	3 030 300
	1 „ n-$FeCl_3$-Lösung	19,5	512 800
	1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	33	303 000
	0,1 „ n-$NiSO_4$-Lösung	9,7	1 030 900
	0,1 „ n-$Co(NO_3)_2$-Lösung	19,5	512 800
	1 „ n-$MnSO_4$-Lösung	65	153 700
	1 „ n-$ZnSO_4$-Lösung	65	153 700
	1 „ n-$CdSO_4$-Lösung	13	769 200
	1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung	6500	1 540
	0,1 „ n-$CuSO_4$-Lösung	26	384 600

Bemerkung. Die Lösung von Eisen II-sulfat enthielt 5 *ccm* konz. Schwefelsäure in einem Liter. Für die Lösungen von Eisen III-chlorid, Quecksilber I-nitrat und Bleinitrat gilt das auf S. 315 bzw. S. 308/309 Gesagte.

1. Reaktionen des Ferrocyan-Ions.

Die Empfindlichkeiten der Reaktionen dieses Anions sind überhaupt sehr groß. Systematische Untersuchungen über den Einfluß der Reagensmenge zeigten, daß dieser sehr verschieden ist. Die Tatsache, daß die Empfindlichkeit der Reaktionen mit EisenIII-chlorid, KupferII-sulfat und KobaltII-nitrat mit der Abnahme der Reagensmenge zunimmt, kann mit der Farbe der Reagenzien erklärt werden. Auf dieselbe Weise kann aber die Steigerung der Empfindlichkeit mit der Abnahme der Cadmiumsulfatmenge (Versuch Nr. 14, Tab. VII, S. 321) nicht erklärt werden.

Bei den meisten der untersuchten Reaktionen des Ferrocyan-Ions entstehen bei verdünnten Lösungen sehr stabile Sole, die erst nach mehreren Stunden ausflocken.

Nach L. Guchmann[1]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion $Fe(CN)_6'''' + FeSO_4$ 165.10^3 *l* für ein Gramm-Mol beim Beobachten mit Beleuchtungsapparat.

2. Reaktionen des Ferricyan-Ions.

Bei diesen Untersuchungen wurde von den gefärbten Reagenzien nur 0,1 *ccm* und von den nichtgefärbten 1 *ccm* verwendet. Wie aus der Tabelle VII (S. 321) hervorgeht, ist hier die Reaktion mit EisenII-sulfat am empfindlichsten. Die Empfindlichkeit der übrigen Reaktionen, mit Ausnahme der Reaktion mit Bleinitrat, bewegt sich nicht in weiten Grenzen. Auch hier zeigen die Reaktionsprodukte die Neigung, bei großen Verdünnungen stabile kolloide Lösungen zu bilden. Eine Ausnahme zeigen in dieser Hinsicht die Reaktionen mit Manganosulfat, Zinksulfat und Bleinitrat, bei denen verhältnismäßig rasch ausflockende Abscheidungen oder direkt krystalline Niederschläge entstehen. Da die Empfindlichkeit dieser Reaktionen verhältnismäßig gering ist, so ist dadurch noch einmal die Schlußfolgerung bestätigt, daß zwischen der Ausflockungsgeschwindigkeit des Reaktionsprodukts und der Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion eine umgekehrte Abhängigkeit besteht.

Nach L. Guchmann[2]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion $Fe(CN)_6''' + FeSO_4$ 1250.10^3 beim Beobachten mit Beleuchtungsapparat.

V. Anionen der fünften Gruppe: Cl′, Br′, J′ und CNS′.

1. Reaktionen des Chlor-Ions.

Es folgt aus Tabelle VIII (S. 323), daß die Reaktion mit Silbernitrat am empfindlichsten ist und daß die Reagensmenge die Empfindlichkeit dieser Reaktion nicht merklich beeinflußt; der Zusatz von Ammoniumnitrat ruft aber eine Steigerung der Empfindlichkeit hervor. Es wurde ferner gefunden, daß die Reaktionsempfindlichkeit mit Silbernitrat mit

[1]) W. Böttger, Qualitative Analyse 4.—7. Aufl., S. 622 (1925). — [2]) a. a. O.

Tabelle VIII.

r.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentrationen des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion: in μg für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* des Anions kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	KCl-Lösung I	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	0,96	10 416 600
2	enthält 0,0048 *g*	0,1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	0,96	10 416 600
3	Cl' in 1 *ccm*	1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 „ n-NH_4NO_3-Lösung	0,96	10 416 600
4		0,1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 „ n-NH_4NO_3-Lösung	0,48	20 833 000
5		1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	48	208 300
6		0,1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	24	416 600
7		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . . .	14 400	700
8		0,1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . .	43 200	230
9	KBr-Lösung I	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	0,66	15 151 000
0	enthält 0,0066 *g*	0,1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	0,33	30 302 000
1	Br' in 1 *ccm*	1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 „ n-NH_4NO_3-Lösung	0,2	50 000 000
2		0,1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 „ n-NH_4NO_3-Lösung	0,2	50 000 000
3		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung. . . .	1328	7 500
4		0,1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . . .	1992	5 000
5	KJ-Lösung I	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	3	3 333 300
6	enthält 0,0076 *g*	0,1 „ 0,5 n-$Ag(NO_3)_2$-Lösung . . .	1,9	5 263 000
7	J' in 1 *ccm*	1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 „ n-NH_4NO_3-Lösung	5,7	1 754 300
8		0,1 „ 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 „ n-NH_4NO_3-Lösung	3	3 333 300
9		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . . .	1900	5 260
0		0,1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . . .	2660	3 760
0	KCNS-Lösung I	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	5,9	1 700 000
2	enthält 0,0059 *g*	1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	41,3	242 100
3	CNS' in 1 *ccm*	1 „ n-$CuSO_4$-Lösung	590	17 000
4		1 „ n-$FeCl_3$-Lösung.	23,6	423 700
5		0,1 „ n-$FeCl_3$-Lösung	2,4	4 166 000
6		0,1 „ n-$Co(NO_3)_2$-Lösung + 1 „ Amylalkohol	5 900	1 700

Bemerkung. Die Reagens-Lösungen von Bleinitrat, Quecksilber I-nitrat und Eisen III-chlorid waren säurehaltig (siehe S. 315 bzw. S. 308/309).

der Dauer der Einwirkung ein Maximum erreicht und alsdann etwas abnimmt. Diese Tatsache steht im Zusammenhang mit den kolloiden Eigenschaften des Silberchlorids. Beim Stehen werden außerdem die

positiven Proben mit Silbernitrat blau. Dieser photochemische Vorgang begünstigt die Empfindlichkeit der Reaktion.

Die Reaktionen mit Mercuronitrat und Bleinitrat bedürfen keiner Erläuterung. Bei ihrer Deutung ist zu berücksichtigen, daß die Reagenslösungen salpetersäurehaltig sind.

Nach N. Schoorl[1]) beträgt die Empfindlichkeit der Reaktion mit Silbernitrat 0,5 *mg/l*. Sehr wenig Salpetersäure scheint die Empfindlichkeit etwas zu vergrößern, mehr Salpetersäure aber schwächt sie. W. Böttger[2]) und Mitarbeiter fanden für die Empfindlichkeit dieser Reaktion $0{,}08 \cdot 10^{-5}$ Mol/*l*; L. Guchmann[3]) gab an 1 Mol in $12500 \cdot 10^3$ *l*.

2. Reaktionen des Brom-Ions.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen des Brom-Ions ist größer als diejenige der Reaktionen des Chlor-Ions. Die Empfindlichkeit der Reaktion mittels Silbernitrats nimmt bei der Abnahme der Reagensmenge[4]) zu.

3. Reaktionen des Jod-Ions.

Für die Reaktion dieses Anions mit Silbernitrat ist sehr charakteristisch, daß bei großen Verdünnungen die kolloiden Suspensionen sehr langsam ausflocken. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion nimmt mit der Abnahme der Reagensmenge zu; sie wird aber durch die Gegenwart von Ammoniumnitrat vermindert. Im Vergleich mit der Empfindlichkeit der Reaktionen der Anionen Cl′ und Br′ ist die Empfindlichkeit der Reaktion $J' + AgNO_3$ geringer.

Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Bleinitrat (Versuche Nr. 19 und 20) nimmt mit der Abnahme der Reagensmenge ab.

Nach M. Górski[5]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Silbernitrat $1{,}9 \cdot 10^{-7}$ Mol/*l* und nach L. Guchmann[6]) beim Beobachten mit Beleuchtungsapparat $1250 \cdot 10^3$ *l* für ein Mol.

4. Reaktionen des Rhodan-Ions.

Die Fällungsreaktionen des Rhodan-Ions sind weniger empfindlich als die entsprechenden Reaktionen der Halogen-Ionen. Von den spezifischen Reaktionen des Rhodan-Ions ist diejenige mit Ferrichlorid am empfindlichsten. Ihre Empfindlichkeit nimmt mit der Abnahme der Reagensmenge zu.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen mit KupferII-sulfat und KobaltII-nitrat ist gering.

---

[1]) a. a. O. — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **22**, 1974 (1909); vgl. diese Ztschrft. **49**, 493 (1910); Ztschrft. f. angew. Chem. **25**, 1992 (1912); vgl. auch diese Ztschrft. **59**, 149 (1920). — [3]) a. a. O. — [4]) Über die Empfindlichkeit der Bromreaktionen siehe Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nummer 4, S. 156 (1931). — [5]) a. a. O. — [6]) a. a. O.

VI. Anionen der sechsten Gruppe: BrO_3', JO_3' und ClO_4'.

1. Reaktionen des Bromat-Ions.

Die Empfindlichkeit der Reaktion des Bromat-Anions mit Silbernitrat ist gering, hingegen ist sehr groß die Empfindlichkeit der Reaktion mit Kaliumjodid, Schwefelsäure und Stärkelösung (siehe Versuch Nr. 2).

Nach E. M. Chamot und C. W. Mason[1]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Silbernitrat 0,001 *g* $KBrO_3$ *ccm*.

Tabelle IX.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentrationen des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion: in μg für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* des Anions kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	$KBrO_3$-Lösung I enthält 0,0077 *g* BrO_3' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-Silbernitrat-Lösung .	1 925	5 200
2		1 „ 0,5 n-KJ-Lösung + 1 *ccm* n-Schwefelsäure + 1 *ccm* 0,1%ige Stärkelösung .	0,23	43 480 000
3	KJO_3-Lösung I enthält 0,0082 *g* JO_3' in 1 *ccm*	1 *ccm* 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung	57,4	174 200
4		1 „ 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung	820	12 200
5		1 „ 0,4 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung . . .	164	60 900
6		1 „ 0,5 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung . .	123	81 300
7		1 „ n-KJ-Lösung + 1 *ccm* Schwefelsäure − 1 *ccm* 0,1%ige Stärkelösung .	0,25	40 000 000
8	$HClO_4$-Lösung I enthält 0,016 *g* ClO_4' in 1 *ccm*	1 *ccm* n-KCl-Lösung	32,000	310

2. Reaktionen des Jodat-Ions.

Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Silbernitrat ist viel größer als diejenige des Bromat-Ions. Mit den Reagenzien Bariumchlorid, Bleinitrat und QuecksilberI-nitrat erhält man die Abscheidungen direkt in grobkrystallinem Zustand, d. h. es entstehen aus verdünnten Lösungen nicht erst Suspensionen, wie bei den meisten empfindlichen Fällungsreaktionen.

Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Kaliumjodid, Schwefelsäure und Stärkelösung ist von derselben Größenordnung, wie die entsprechenden Reaktionen des Nitrit- und des Bromat-Anions.

Nach E. M. Chamot und C. W. Mason[2]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Silbernitrat 0,00005 *g* KJO_3 *ccm*.

[1]) Mikrochemie **5**, 85, 100 (1927). — [2]) a. a. O.

3. Reaktionen des Perchlorat-Ions.

Es wurde nur die Empfindlichkeit der Reaktion mit Kaliumchlorid untersucht. Ihre Empfindlichkeit ist gering. Hier spielt hinsichtlich der Empfindlichkeitswerte die Versuchsdauer eine sehr große Rolle.

B. Allgemeine Folgerungen.

Zahlreiche Untersuchungen über die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Reaktionen von Kationen und Anionen haben gezeigt, daß mehrere Faktoren die Reaktionsempfindlichkeiten beeinflussen, von denen die wichtigsten sind:

1. Die Natur der Reaktion. Die untersuchten Reaktionen lassen sich in Farbreaktionen und Fällungsreaktionen einteilen. Die Farbreaktionen sind empfindlicher. In vielen Fällen werden aber auch die Fällungsreaktionen als Farbreaktionen benutzt; denn unter den Umständen, unter denen die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen bestimmt wird, erscheint die feste Phase oft in kolloiddispersem Zustand.

2. Die Reagensmenge. Bei den meisten Reaktionen steigt die Empfindlichkeit, wenn das Reagens in größerer Menge angewendet wird. Es gibt aber auch Reaktionen, bei denen die Reagensmenge — selbstverständlich nur in gewissen Grenzen — keinen wesentlichen Einfluß auf die Empfindlichkeit ausübt. Schließlich sind auch Reaktionen bekannt, bei denen die Abnahme der Reagensmenge eine Steigerung der Empfindlichkeit hervorruft.

3. Die Farbe des Reagenses ist ebenfalls ein Faktor für die Empfindlichkeit der Reaktionen. Farbige Reagenzien sind ungünstig in dieser Hinsicht, und zwar um so mehr, je größer ihre Konzentration ist. Demzufolge müssen solche Reagenzien vermieden werden; wenn das unmöglich ist, so müssen sie in verdünnterer Form verwendet werden.

4. Nicht geringeres Interesse beansprucht der Einfluß von Zusätzen (Elektrolyten) auf die Empfindlichkeit der Reaktionen. Es wurde festgestellt, daß die Gegenwart von indifferenten Elektrolyten in mehreren Fällen die Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen begünstigt. Diese Tatsache ist ganz befriedigend mit der Entstehung von kolloiden Lösungen und mit der ausflockenden Wirkung, die Elektrolyte auf solche Lösungen ausüben, zu erklären. Es sind aber auch Reaktionen bekannt, bei denen die Anwesenheit von Elektrolyten die Empfindlichkeit vermindert oder auf ganz unerwartete Weise beeinflußt.

5. Die optischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes sind ebenfalls wichtig. Der günstigste Fall liegt vor, wenn die Lösungen, die zusammengebracht werden müssen, farblos und die Reaktionsprodukte stark gefärbt sind. Die Qualität der Farbe des Reaktionsprodukts ist dabei nicht von Bedeutung; wichtig ist aber die Intensität der Farbe. Die optischen Eigenschaften (Fluorescenz und Opalescenz der Abscheidung)

sind ebenfalls von erheblicher Bedeutung für die Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion.

6. Die Abhängigkeit zwischen der Löslichkeit des Reaktionsproduktes einer gegebenen Reaktion und ihrer Empfindlichkeit ist nicht immer regelmäßig. Oft ist die Empfindlichkeit solcher Reaktionen größer, deren Reaktionsprodukte größere Löslichkeit besitzen.

7. Die Konzentration der Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionen. Ihre Rolle erscheint ausgeprägter bei den Fällungsreaktionen. Empfindlicher sind gewöhnlich solche Reaktionen, bei denen die Reagenslösung alkalisch wirkt oder bei denen das Reaktionsprodukt in einem alkalischen Medium entsteht.

8. Die Dauer der Einwirkung. Bei den Farbreaktionen ist die Bedeutung dieses Faktors nicht sehr groß. Bei den Fällungsreaktionen begünstigt meistens die Versuchsdauer die Reaktionsempfindlichkeit. Es gibt aber auch Fällungsreaktionen, bei denen die größere Versuchsdauer eine Verminderung der Empfindlichkeit hervorruft.

9. Die Art der Beobachtung ist ebenfalls wichtig. Selbstverständlich kann man mit speziellen Beobachtungsapparaten größere Empfindlichkeit erreichen. Bei meinen Untersuchungen wurden die Beobachtungen mit freiem Auge, bei diffusem hellen Licht und unter Zuhilfenahme weißer und schwarzer Papierflächen angestellt. Dasselbe gilt für die Untersuchungen der meisten anderen Forscher. Dadurch wird der praktische Zweck verfolgt, die Erfassungsgrenze der Reaktionen unter gewöhnlichen Bedingungen zu bestimmen.

10. Das Volumen der Empfindlichkeitsproben. Die Wichtigkeit dieser Bedingung bei der Bestimmung der Empfindlichkeit, und zwar ganz besonders der Farbreaktionen, ist ohne weiteres klar.

11. Der Kolloidzustand spielt eine große Rolle bei Fällungsvorgängen, die in sehr verdünnten Lösungen verlaufen; er ist folglich auch bei der Bestimmung der Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen von erheblicher Bedeutung.

12. Bei den meisten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Anionenreaktionen wurde von Silbernitrat, Quecksilber(I)-Nitrat, Bleinitrat, Calciumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid ausgegangen. Diese Tatsache ermöglicht den Vergleich der Empfindlichkeit von Anionenreaktionen, die auf Entstehung von verschiedenen Salzen der obigen Kationen beruhen. Dieser Vergleich zeigt:

a) daß von den Reaktionen der Kationen $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ am empfindlichsten die Reaktionen des Silber-Kations sind. Die Empfindlichkeit der Reaktionen des Mercuro-Kations ist gewöhnlich sehr nahe derjenigen des Silber-Kations. Die beiden Kationen $Hg_2^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ verhalten sich aber bei manchen Reaktionen ganz spezifisch.

b) Die Empfindlichkeit der Reaktionen mit den Kationen $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ steht oft im Zusammenhang mit ihren Atomgewichten. So z. B. nimmt die Reaktionsempfindlichkeit der Anionen C_2O_4'', F', PO_4''' mit Zunahme des Atomgewichts des Kations ab.

Die meisten der aufgeführten Schlußfolgerungen wurden bei der Untersuchung von Kationenreaktionen festgestellt [vgl. den I. Teil dieser Arbeit[1])]. Es war nun zu erwarten, daß sie auch für die Anionenreaktionen gelten werden. Diese Schlußfolgerung stimmt im großen und ganzen mit den Tatsachen überein. Sie gilt vor allem für die Farbreaktionen. Die Fällungsreaktionen zeigen jedoch anscheinend manche Abweichungen. Eine Besonderheit ist z. B., daß bei der Untersuchung der Empfindlichkeit von Anionen-Reaktionen Kolloiderscheinungen anscheinend nicht eine so große Rolle spielen wie bei der Untersuchung der Kationenreaktionen. Eine andere Besonderheit stellt die Tatsache dar, daß die Empfindlichkeit einer gegebenen Anionenreaktion nicht immer gleich der Empfindlichkeit der Reaktion des entsprechenden Kations ist. Im folgenden werde ich diese Unterschiede etwas ausführlicher besprechen.

Um die erste Besonderheit zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß bei der Untersuchung der Empfindlichkeit der Anionenreaktionen in den meisten Fällen konzentriertere Reagenslösungen verwendet wurden als bei der Untersuchung der Kationenreaktionen. Ein anderer Umstand, der berücksichtigt werden muß, ist der, daß bei der Untersuchung der Empfindlichkeit der Kationenreaktionen gewöhnlich Alkali- oder Ammoniumsalze von verschiedenen Säuren als Reagenzien benutzt werden, während bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit von Anionen gewöhnlich Salze verschiedener Schwermetalle als Reagenzien verwendet werden. Beachtet man noch, daß zur Bestimmung der Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion das Reagens stets im Überschuß verwendet wird und daß die Koagulationswirkung der verschiedenen Kationen und Anionen verschieden ist, so wird es klar, warum die Bedingungen zur Entstehung von stabilen Kolloidlösungen bei der Bestimmung der Empfindlichkeit der Anionenreaktionen nicht so günstig sind wie bei der Bestimmung der Kationenreaktionen.

Es sei nun auf die zweite Besonderheit eingegangen. Eine Möglichkeit zum Vergleich der Reaktionsempfindlichkeiten von Kationen und Anionen bietet uns Tab. X (siehe S. 329), in der zum besseren Vergleich die Empfindlichkeit als Verhältnis zwischen der Empfindlichkeit in μg für 10 *ccm* und dem Ionengewicht des entsprechenden Ions angegeben ist. Die Tabelle enthält die von mir bestimmten Reaktionsempfindlichkeiten der Kationen und Anionen derselben Reaktion.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die beiden Zahlenwerte nur in sieben bis acht Fällen nahezu gleich groß sind. Bei den übrigen

[1]) Diese Ztschrft. **114**, 81 (1938).

Tabelle X.

Nr.	Reaktion	Reaktionsempfindlichkeit des Kations	Reaktionsempfindlichkeit des Anions
1	$Ba^{\cdot\cdot} + CO_3''$	$81{,}8 \cdot 10^{-2}$	$210{,}0 \cdot 10^{-2}$
2	$Sr^{\cdot\cdot} + CO_3''$	$75{,}3 \cdot 10^{-2}$	$280{,}0 \cdot 10^{-2}$
3	$Ca^{\cdot\cdot} + CO_3''$	$277{,}0 \cdot 10^{-2}$	$700{,}0 \cdot 10^{-2}$
4	$Ag^{\cdot} + S''$	$12{,}0 \cdot 10^{-2}$	$7{,}8 \cdot 10^{-2}$
5	$Pb^{\cdot\cdot} + S''$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$10{,}9 \cdot 10^{-2}$
6	$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4''$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$
7	$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4''$	$30{,}5 \cdot 10^{-2}$	$32{,}0 \cdot 10^{-2}$
8	$Sr^{\cdot\cdot} + SO_4''$	$452{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1107{,}0 \cdot 10^{-2}$
9	$Ag^{\cdot} + CrO_4''$	$240{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$
10	$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4''$	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$
11	$Hg_2^{\cdot\cdot} + CrO_4''$	$17{,}4 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
12	$Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4''$	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$	$13{,}1 \cdot 10^{-2}$
13	$Pb^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$	$30{,}5 \cdot 10^{-2}$	$704{,}0 \cdot 10^{-2}$
14	$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$	$13{,}9 \cdot 10^{-2}$	$70{,}4 \cdot 10^{-2}$
15	$Sr^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$	$123{,}2 \cdot 10^{-2}$	$35{,}2 \cdot 10^{-2}$
16	$Ba^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$	$61{,}4 \cdot 10^{-2}$	$704{,}0 \cdot 10^{-2}$
17	$Ag^{\cdot} + PO_4'''$	$60{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$
18	$Ca^{\cdot\cdot} + PO_4'''$	$46{,}2 \cdot 10^{-2}$	$419{,}0 \cdot 10^{-2}$
19	$Sr^{\cdot\cdot} + PO_4'''$	$75{,}3 \cdot 10^{-2}$	$838{,}0 \cdot 10^{-2}$
20	$Ba^{\cdot\cdot} + PO_4'''$	$122{,}8 \cdot 10^{-2}$	$838{,}0 \cdot 10^{-2}$
21	$Mg^{\cdot\cdot} + PO_4'''$	$41{,}1 \cdot 10^{-2}$	$140{,}1 \cdot 10^{-2}$
22	$Cu^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$15{,}6 \cdot 10^{-2}$	$18{,}0 \cdot 10^{-2}$
23	$Cd^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$
24	$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$15{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$
25	$Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$36{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
26	$Ni^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$374{,}9 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$
27	$Co^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$
28	$Mn^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$10{,}6 \cdot 10^{-2}$	$24{,}0 \cdot 10^{-2}$
29	$Zn^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$	$12{,}0 \cdot 10^{-2}$
30	$Cd^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$	$39{,}0 \cdot 10^{-2}$	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$
31	$Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
32	$Ni^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$	$37{,}5 \cdot 10^{-2}$	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$
33	$Co^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$	$339{,}4 \cdot 10^{-2}$	$9{,}6 \cdot 10^{-2}$
34	$Mn^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$	$418{,}7 \cdot 10^{-2}$	$30{,}7 \cdot 10^{-2}$
35	$Zn^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$	$703{,}6 \cdot 10^{-2}$	$30{,}7 \cdot 10^{-2}$
36	$Ag^{\cdot} + Cl'$	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$
37	$Hg_2^{\cdot\cdot} + Cl'$	$8{,}4 \cdot 10^{-2}$	$135{,}0 \cdot 10^{-2}$
38	$Ag^{\cdot} + Br'$	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	$0{,}4 \cdot 10^{-2}$
39	$Ag^{\cdot} + J'$	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$
40	$Pb^{\cdot\cdot} + J'$	$45{,}9 \cdot 10^{-2}$	$1500{,}0 \cdot 10^{-2}$
41	$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + CNS'$	$0{,}8 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$

Reaktionen ist entweder die Empfindlichkeit der Kationreaktion oder diejenige der Anionreaktion größer. Bei manchen Reaktionen sind die Differenzen sehr groß. Ich werde der Kürze halber nicht in eine Erklärung der einzelnen Tatsachen eintreten. Es sei aber hervorgehoben, daß bei dieser Erklärung nicht nur die spezifischen Eigentümlichkeiten der einzelnen Reaktionen, sondern auch die schon erwähnte Tatsache berücksichtigt werden muß, daß die Bedingungen hinsichtlich der Konzentration der Reagenslösungen und ihrer Wirkung auf den Kolloidzustand bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit des Kations oder des Anions nicht immer gleich sind.

Es sei zum Schluß noch auf folgendes hingewiesen. Bei der Durchsicht der Literatur hinsichtlich der Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen fällt es auf, daß Ausdrucksweise und Nomenklatur sehr verschieden sind.

Bekanntlich versteht man unter der Empfindlichkeit einer Reaktion die kleinste, eben noch nachweisbare Menge eines Stoffes. Davon ausgehend müßte man erwarten, daß die Reaktionsempfindlichkeit mit Zahlen ausgedrückt wird, die angeben, wieviel Gramm eines Stoffes in einem bestimmten Volumen nachgewiesen werden können. Das würde wirklich der Ausdrucksweise entsprechen. Die Tatsache aber, daß nach dieser Ausdrucksweise für die Empfindlichkeit umso größere Zahlen erhalten werden, je geringer die Empfindlichkeit ist, hat die früheren Forscher veranlaßt, nach einer anderen Ausdrucksweise zu suchen, bei der die Zahlen proportional der Empfindlichkeit sind. Das wurde erreicht, indem die Empfindlichkeit durch den Verdünnungsgrad ausgedrückt wurde, d. h. das Volumen der Lösung berechnet wurde, in dem 1 *g* eines Bestandteils durch eine bestimmte Reaktion nachgewiesen werden kann.

Die neueren Forscher haben aber andere Ausdrucksweisen eingeführt. So hat F. Emich[1]) den Begriff Äquivalentempfindlichkeit vorgeschlagen. Es soll darunter diejenige Anzahl Kubikmeter verstanden werden, in der ein Grammäquivalent eines Stoffes aufgelöst werden muß, damit ein Kubikzentimeter der Lösung eben noch nachweisbare Mengen enthält. Im Jahre 1909 hat W. Böttger[2]) vorgeschlagen, die Empfindlichkeit in Mol/*l* auszudrücken. Später hat W. Böttger[3]) den Begriff Atomempfindlichkeit eingeführt, unter dem dasjenige Volumen in Litern verstanden wird, in dem wenigstens ein Atom- oder Formelgewicht des Stoffes enthalten sein muß, damit eine unter bestimmten Bedingungen noch eben erkennbare Erscheinung eintritt. O. Lutz[4]) hat diese Begriffsbestimmung etwas abgeändert. F. Feigl[5]) hat den Begriff Erfassungs-

[1]) Ann. der Chem. **351**, 426 (1906); vgl. auch diese Ztschrft. **55**, 191 (1916); **59**, 149 (1920). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **22**, 1974 (1909); vgl. diese Ztschrft. **49**, 493 (1910). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **25**, 1992 (1912); vgl. diese Ztschrft. **59**, 149 (1920); vgl. auch M. Górski, a. a. O. — [4]) Diese Ztschrft. **59**, 145 (1920). — [5]) Mikrochemie **1**, 4, 6 (1923).

grenze vorgeschlagen. Das ist die kleinste Menge eines Bestandteils in μg, die durch ein bestimmtes Reagens und bei einer bestimmten Ausführungsweise in einem bestimmten Volumen nachgewiesen werden kann. Nach diesem Vorschlag wird die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen durch eine einfache Gleichung ausgedrückt, z. B. Erf.-Gr. $(PbSO_4) = 29$ $(Reag.-Gl.)_{10}$. Diese Ausdrucksweise ist von W. Böttger[1]) angenommen worden und auch in dem neu erschienenen Werk „Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse“[2]) eingeführt worden.

Die Verwirrung bei dem Literaturstudium der Empfindlichkeit kommt nun daher, daß alle obigen Ausdruckweisen auch in der neuesten Literatur nebeneinander angewendet werden.

Nicht weniger Bedenken ruft auch die Nomenklatur dieser Erscheinungen hervor. So hat F. Feigl[3]) die Kennzeichnungen Erfassungsgrenze, Empfindlichkeitsgrenze und Grenzverhältnis eingeführt. Fr. L. Hahn[4]) schlägt vor, den Ausdruck Empfindlichkeitsgrenze durch Grenzkonzentration zu ersetzen. K. Heller[5]) hat die Bezeichnung Verdünnungsgrenze vorgeschlagen. Mehrere Forscher sprechen jedoch von Empfindlichkeit überhaupt und benutzen die Ausdrucksweise 1 *g ccm*.

Nach meiner Meinung sind diese verschiedenen Ausdrucksweisen und Kennzeichnungen ein Hindernis für die richtige Lösung der Frage. Sie müssen deswegen aufgegeben werden. Die Angaben über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen müssen die unmittelbaren Versuchsergebnisse wiedergeben. Am zweckmäßigsten ist es, die Empfindlichkeit der in Reagensgläsern ausgeführten chemischen Reaktionen in μg für 10 *ccm* zu bestimmen. Da die Faktoren, durch die die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen beeinflußt wird, sehr verschiedenartig sind, so ist es unzweckmäßig zu versuchen, in einer Gleichung den Einfluß von verschiedenen Faktoren anzugeben.

Man kann freilich aus den unmittelbaren Versuchsergebnissen die Empfindlichkeit auf verschiedene andere Weise berechnen. Am zweckmäßigsten ist das Verhältnis 1 *g ccm* zu berechnen, da die Empfindlichkeit der meisten Reaktionen auf diese Weise ausgedrückt worden ist. Bei diesen und anderen Berechnungen darf man aber nicht vergessen, daß die erhaltenen Zahlen nicht unmittelbare Versuchsergebnisse sind und daß die Berechnungen gewöhnlich von der unrichtigen Annahme ausgehen, daß die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen unabhängig von dem Volumen ist.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

[1]) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., I, S. 144 (1931). — [2]) Erster Bericht der Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien (1938). — [3]) a. a. O. — [4]) Mikrochemie 8, 75 (1930). — [5]) Mikrochemie 8, 141 (1930).

Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden I.

Von
Anders Ringbom.

[Eingegangen am 5. November 1938].

Infolge der raschen Entwicklung der apparativen Technik haben in der letzten Zeit die colorimetrischen Analysenmethoden an Bedeutung sehr gewonnen. Es wird hier von colorimetrischen Methoden im weiteren Sinn des Wortes gesprochen, d. h. alle diejenigen Methoden werden als colorimetrische bezeichnet, die die Farbe einer Lösung zu analytischen Zwecken ausnutzen, einerlei ob die Messung der Farbintensität mit dem Auge oder photometrisch mit einer lichtelektrischen Zelle erfolgt. Besonders durch die Einführung verschiedener lichtelektrischer Apparate hat das Anwendungsgebiet der Colorimetrie sich erweitert, und es werden colorimetrische Methoden verwendet nicht nur für die Bestimmung von überaus kleinen Konzentrationen, sondern auch für die Analyse von verhältnismäßig großen Gehalten, die früher fast nur gewichtsanalytisch oder maßanalytisch mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen waren. Der geringe Zeitaufwand bei der Ausführung einer colorimetrischen Bestimmung bedingt, daß im Wettkampf mit den alten Methoden die colorimetrische Arbeitsweise in bezug auf Schnelligkeit einen Vorsprung hat; wie verhält es sich aber mit ihrer Genauigkeit? Kann man die Fehlergrenze der fraglichen Methoden wirklich so weit herabsetzen, daß z. B. die üblichen gravimetrischen Methoden in ihrer Stellung bedroht werden?

Die Antwort auf diese Frage wird selbstverständlich für verschiedene Apparate und Methoden verschieden ausfallen. Hier sei nur — um die Beantwortung in Einzelfällen zu erleichtern — die theoretische Grundlage der colorimetrischen Analyse etwas näher besprochen. Dies scheint um so mehr berechtigt, als die Genauigkeit der in der Literatur beschriebenen photoelektrischen Methoden gewöhnlich sehr willkürlich festgestellt wird; höchstens wird der mittlere Fehler von einigen einzelnen Versuchen erwähnt. Eine objektive Angabe der Fehlergrenze und eine auf dieser Grundlage vorgenommene Besprechung der optimalen Versuchsbedingungen fehlen fast immer. Will man aber die Empfindlichkeit eines Apparates voll ausnutzen und die Grenzen seiner Leistungsfähigkeit kennen, so ist es unbedingt nötig, gewisse im folgenden näher erläuterte Umstände zu beachten.

Zuerst einige Worte über die subjektiven Instrumente, die die Bestimmung mehr oder weniger direkt auf einen Helligkeitsvergleich mittels des Auges zurückführen. Es scheint, als wären diese Instrumente schon nahe an der Grenze ihrer Vollendung. Das bedeutet, daß man auf

diesem Wege eine Extinktion bestimmen kann mit der Genauigkeit, die das Weber-Fechnersche Gesetz zuläßt. Dieses Gesetz aus der Physiologie sagt bekanntlich aus, daß innerhalb gewisser Intensitätsgrenzen zwei Lichtströme, deren Intensitäten in demselben Verhältnis stehen, den gleichen Empfindungsunterschied hervorrufen. Unter sehr günstigen Verhältnissen (keine Störungen durch fremdes Licht, günstiger Zustand des Auges, Gewohnheit des Beobachters usw.) kann das menschliche Auge einen Unterschied der Helligkeit feststellen, wenn das eine Vergleichsfeld etwa 1% heller ist als das andere.

Setzt man die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \, s \, c = E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

(I_0 = Intensität des eingestrahlten Lichtes, I = Intensität des durchgelassenen Lichtes, ε = Extinktionskoeffizient, c = Konzentration, s = Schichtdicke, E = Extinktion) voraus, so kann man durch Differenzieren leicht die Abhängigkeit des relativen Analysenfehlers $\frac{dc}{c}$ vom photometrischen Einstellfehler $\frac{dI}{I}$ feststellen. Es wird

$$\frac{dc}{dI} = -\frac{1}{\varepsilon s I}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

oder, wenn man mit dekadischen Logarithmen rechnet und die Gleichung etwas umformt:

$$\frac{dc}{c} = -\frac{0{,}434}{E} \frac{dI}{I} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Ein photometrischer Einstellfehler von 1% bedeutet in dieser Gleichung, daß $\frac{dI}{I} = 0{,}01$ wird. Man sieht, daß die Fehler um so kleiner werden, je größer die Extinktion und damit die Lichtabsorption der Lösung ist. Es wäre mit andern Worten vorteilhaft, immer entweder mit sehr stark gefärbten Lösungen oder mit einer großen Schichtdicke zu arbeiten. Indessen gilt das Gesagte nicht unbeschränkt, weil das Weber-Fechnersche Gesetz bei kleiner Helligkeit des Gesichtsfeldes nicht mehr gültig ist. Außerdem macht es bei sehr kleinen Lichtdurchlässigkeiten apparative Schwierigkeiten, den photometrischen Einstellfehler bei 1% zu halten. Die besten visuellen Colorimeter geben die genauesten Werte, wenn die Lichtdurchlässigkeit etwa zwischen 10 und 20% liegt[1]), und nach

[1]) Die Genauigkeit einiger subjektiver Instrumente ist unter diesen Gesichtspunkten früher auseinandergesetzt worden. Vgl. z. B. für das Pulfrich-Photometer (Zeiss) C. Urbach: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse (1937); vgl. diese Ztschrft. **111**, 441 (1937/38) oder C. Du Rietz: Svensk Kemisk Tidskrift **49**, 285 (1937). Vgl. auch F. Weigert, Optische Methoden der Chemie (1927). F. Twyman u. G. Lothian: Proc. Physic. Soc. **45**, 643 (1933).

der Gleichung (3) wird der entsprechende Analysenfehler rund $\pm 0{,}5\%$. Wenn es gelingen würde, Lichtintensitäten mit derselben Genauigkeit noch bei 1% Lichtdurchlässigkeit zu bestimmen, so würde der Analysenfehler jedoch $\pm 0{,}2\%$ übersteigen. Zu bemerken ist, daß die angegebenen Genauigkeiten nur unter außerordentlich günstigen Verhältnissen und unter Voraussetzung großer Übung des Beobachters zu erreichen sind; für die Mehrzahl der colorimetrischen Bestimmungen muß man auch bei der Verwendung der feinsten optischen Apparate mit erheblich größeren Fehlern rechnen. Auch wenn die Analysengenauigkeit 0,5—1% wäre, sind die Fehler übrigens zu groß für die genaue Bestimmung von größeren Gehalten, und die Mangelhaftigkeit des menschlichen Auges setzt, wie schon gesagt wurde, eine Grenze für die weitere Entwicklung der subjektiven Instrumente.

Betrachten wir jetzt die objektiven Methoden, so ist zunächst ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem menschlichen und dem lichtelektrischen Auge zu beachten. Beim Vergleich von zwei Lichtfeldern miteinander reagiert das menschliche Auge auf Energieverhältnisse, die photoelektrische Zelle auf Energiedifferenzen. Bei der Anwendung einer Differentialmethode ist die Meßgenauigkeit einer lichtelektrischen Bestimmung demzufolge im Prinzip unbegrenzt, sie kann entweder durch Erhöhen der Lichtenergie oder Schärfen der Empfindlichkeit des Meßinstrumentes beliebig vergrößert werden. Die Grenzen der objektiven colorimetrischen Analyse in der Praxis sind meßtechnisch, d. h. unter Voraussetzung befriedigender Stabilität und Reproduzierbarkeit der Farbe, hauptsächlich durch inkonstante Empfindlichkeit der lichtelektrischen Zelle bestimmt; auch können Fehler durch Variationen in der Intensität der Lichtquelle entstehen. Von den trivialen Faktoren, wie Fixierung, Dimensionierung und Reinheit der Meßgefäße, Ausschaltung fremden Lichts usw. sei hier abgesehen.

Im allgemeinen scheinen diejenigen Methoden, die mit einer Kompensationsschaltung arbeiten, die genauesten zu sein, weil hier die Variationen in der Lichtstärke und der Zellenempfindlichkeit weniger störend wirken. Hinsichtlich der Anwendung verschiedener Typen von lichtelektrischen Umformern übertreffen wohl die sogenannten Photoelemente alle anderen in bezug auf Einfachheit und Preiswürdigkeit. Sie eignen sich darum besonders gut für die Laboratoriumspraxis. Die im folgenden mitgeteilten Erfahrungen sind mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach B. Lange[1]) gemacht; dieser Apparat arbeitet mit zwei Selensperrschichtzellen in Differenzschaltung. Alle Überlegungen allgemeiner Art sind natürlich auch für jeden anderen, auf ähnlicher Grundlage gebauten Apparat gültig.

---

[1]) Chem. Fabrik **5**, 457 (1932); **7**, 45 (1934); **8**, 31 (1935); vgl. diese Ztschrft. **97**, 81 (1934); **99**, 422 (1934); **104**, 35 (1936).

Bei allen Betrachtungen über den Analysenfehler können wir von der Gleichung (3) ausgehen. Es ist aber zu bemerken, daß $\frac{dI}{I}$ bei objektiven Methoden nicht wie bei den subjektiven irgendeinen bestimmten Wert hat, sondern das Galvanometer ist für kleine Absolutbeträge von Photoströmen und damit proportionalen Lichtintensitäten dI empfindlich. Das Maß der Lichtintensität ist dabei gleichgültig; wir können I, wie üblich ist, gleich der prozentischen Lichtdurchlässigkeit setzen und erhalten dann, wenn wir die Gleichung noch mit 100 multiplizieren:

$$\frac{\frac{dc}{c} \cdot 100}{dI} = -\frac{43{,}4}{I\,E} = -\frac{43{,}4}{I \log \frac{100}{I}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Der angeführte Ausdruck gibt denjenigen prozentischen Fehler in der Konzentration an, der durch einen Fehler von 1% Lichtdurchlässigkeit veranlaßt wird. Wenn man das Meßinstrument in Prozenten Lichtdurchlässigkeit graduiert, so folgt aus der direkten Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtintensität, daß eine lineare Skala erhalten wird. Wünscht man die optimale Konzentration einer farbigen Versuchslösung zu kennen, d. h. die Farbstärke, bei der ein Meßfehler den geringsten Fehler in der Konzentrationsbestimmung bewirkt, dann kann man den Ausdruck (4) nochmals differenzieren. Setzt man den zweiten Differentialkoeffizienten $\frac{d^2 \log c}{d\,I^2} = 0$ und löst die entstandene Gleichung, so erhält man ein Minimum für die in natürlichem Maß ausgedrückte Extinktion 1, was in dekadischem Maß dem Extinktionswert 0,434 entspricht. Der relative Analysenfehler ist somit am kleinsten für eine Lichtdurchlässigkeit von 36,8%. Führt man diesen Wert in die Gleichung (4) ein, so findet man, daß die größte erreichbare Genauigkeit $\pm$ 2,72% Analysenfehler ausmacht für einen Meßfehler entsprechend $\pm$ 1% Lichtdurchlässigkeit. Für andere Lichtdurchlässigkeiten sind die nach derselben Gleichung berechneten Fehler in der Abb. 54 graphisch dargestellt. Da das Meßinstrument des Lange-Colorimeters die prozentuale Lichtabsorption angibt, ist diese an Stelle der Lichtdurchlässigkeit in

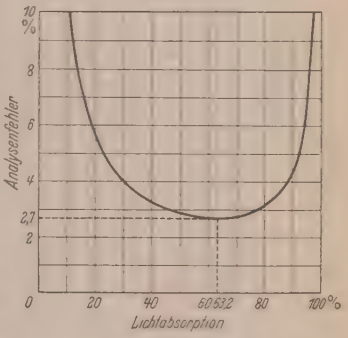
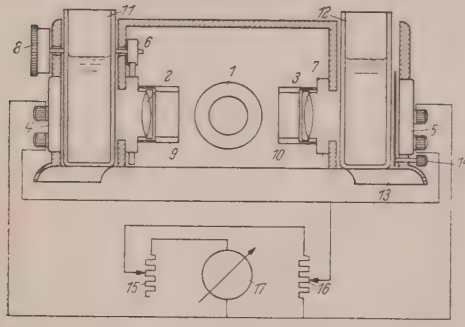


Abb. 54.
$\frac{\%\ \text{Analysenfehler}}{1\%\ \text{Lichtabsorption}}$ als Funktion der Lichtabsorption.

die Abbildung eingeführt. Das Minimum der Kurve tritt also bei einer Absorption von 63,2% auf.

Der prinzipielle Unterschied zwischen den subjektiven und den objektiven Methoden geht auch aus den obigen Überlegungen hervor. Das Absorptionsoptimum der erstgenannten liegt bei etwa 80—90%, das Optimum der letztgenannten tritt bei genau 63,2% Absorption auf. Mit jenen Methoden soll man ungern unter einer Absorption von 60% arbeiten, mit diesen sind die Fehler innerhalb des ganzen Bereichs 40—80% verhältnismäßig klein. Das Angeführte gilt aber exakt nur bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes. Wie man bei der Beurteilung der Genauigkeit einer Analyse zu verfahren hat, wenn das Gesetz nicht gilt, wird später noch erläutert werden.

Bei der weiteren Besprechung der Genauigkeit der lichtelektrischen Analyse ist Rücksicht auf die Art der Ausführung zu nehmen. Lange



1. Glühlampe.
2, 3. Linsen.
4, 5. Photoelemente.
6, 7. Irisblenden.
8. Meßtrommel, die mittels eines Übersetzungsbetriebes in Verbindung mit der linken Irisblende steht.
9, 10. Halter für die Farbfilter.
11, 12. Küvetten.
13. Klappe für die Abdunkelung der rechten Zelle.
14. Betätigungsknopf für die Klappe.
15, 16. Drehwiderstände.
17. Galvanometer.

Abb. 55.
Lichtelektrisches Colorimeter nach B. Lange.

unterscheidet drei Methoden: Ausschlagsmethode, Substitutionsmethode und Kompensationsmethode. Für die kritische Auswertung der Genauigkeit dieser Methoden muß zunächst etwas näher auf die Wirkungsweise des in Abb. 55 abgebildeten Apparates eingegangen werden.

Die Null-Lage des Galvanometerzeigers wird mit Hilfe der einen oder der beiden Blenden eingestellt, wobei die beiden Küvetten mit Wasser gefüllt sind. Arbeitet man nach der Ausschlagsmethode, so wird dann die rechte Zelle mit der davor stehenden Klappe abgedunkelt und der Zeiger des Meßinstrumentes gleichzeitig durch Betätigung der Widerstände auf 100 eingestellt. Eine Lichtabsorption von 100% entspricht nun dem Ausschlag 100, woraus folgt, daß die prozentuale Lichtabsorption einer in die rechte Küvette gebrachten Versuchslösung direkt auf der Skala abzulesen ist; jedem Skalenteil entspricht 1% Absorption. Den Zusammenhang zwischen Konzentration und Ausschlag erhält man am besten aus einer besonderen Eichkurve.

Die Genauigkeit dieser Methode erhellt aus den oben gemachten Überlegungen. Im Absorptionsoptimum ist der Analysenfehler 2.7% je Skalenteil, der Fehler in einem anderen Bereich ist aus der Kurve der Abb. 54 (S. 335) zu entnehmen.

Leider sind die colorimetrischen Lichtfilter gewöhnlich nicht ganz spektralrein, was in vielen Fällen die Genauigkeit beeinträchtigt. Man kann aber die Genauigkeit auch für die Absorption von gemischtem Licht oder, allgemeiner gesprochen, bei Nichtgültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes exakt bestimmen, wenn man in folgender Weise verfährt: Die Lichtabsorption der farbigen Lösung wird bei verschiedener Konzentration der farbigen Komponente bestimmt, und die Ergebnisse werden in der Weise graphisch dargestellt, daß man als Abszisse den

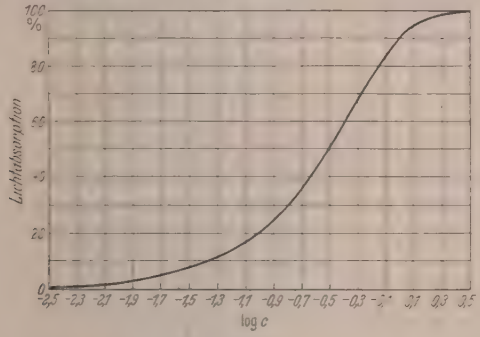


Abb. 56.

Abhängigkeit der prozentualen Lichtabsorption vom Logarithmus der Konzentration des färbenden Stoffes.

Logarithmus der Konzentration, als Ordinate die prozentuale Absorption zeichnet. Man erhält so eine Kurve, deren Charakter aus Abb. 56 hervorgeht.

Die Genauigkeit ist natürlich am größten, wenn

$$\frac{\frac{dI}{dc}}{c} = \frac{dI}{d \ln c} = \frac{dI}{2{,}3\, d \log c}$$

sein Maximum erreicht, d. h. im Wendepunkt der Kurve. Gilt das Lambert-Beersche Gesetz, so ist die Form der Kurve immer dieselbe — verschiedene Extinktionskoeffizienten und Schichtdicken bewirken nur eine Verschiebung der ganzen Kurve nach links oder rechts — und der Wendepunkt der Kurve tritt bei 63.2% Lichtabsorption ein; wenn das Gesetz nicht gilt, erscheint der Sprung der Kurve etwas früher (oder ausnahmsweise später). Bestimmt man graphisch den Differentialquotienten $\frac{dI}{d \log c}$ in Prozenten Lichtabsorption je Logarithmeneinheit, so läßt sich

der Analysenfehler in jedem beliebigen Punkt der Kurve wie folgt berechnen:

$$\frac{\%\ \text{Analysenfehler}}{1\%\ \text{Lichtabsorption}} = \frac{230}{\frac{d\,I}{d\log c}}.$$

Beispiele werden im zweiten Teil dieser Arbeit angeführt.

Eine sekundäre Frage ist dann, mit welcher Genauigkeit die prozentuale Lichtabsorption bestimmt werden kann, und in dieser Hinsicht können natürlich verschiedene Apparate stark differieren. Die Genauigkeit des oben beschriebenen Colorimeters nach Lange kann als abhängig von folgenden drei Faktoren betrachtet werden: Konstanz der Null-Lage, Konstanz der 100-Lage und Genauigkeit der Ablesung. Die Null-Lage hält sich gewöhnlich ziemlich unverändert, wenn die Lampe genügend lange vor der Einstellung gebrannt hat (wenigstens 10 Min.; im Anfang „Ermüdungserscheinungen"); dagegen ist die 100-Stellung von der Konstanz der Lichtquelle in recht hohem Grade abhängig, da Variationen in der Lichtstärke beim Abschirmen der einen Zelle nur auf die andere Zelle einwirken. Arbeitet man mit gewöhnlichem Beleuchtungsstrom ohne irgendeine Vorrichtung für das Konstanthalten der Spannung, dann können durch Änderung der 100-Lage Fehler von mehr als einem Skalenteil entstehen. Schaltet man einen Eisen-Wasserstoff-Widerstand ein, dann betragen die Variationen gewöhnlich nur einige Zehntel Skalenteile. Bei der Anwendung von Akkumulatorstrom unter Kontrolle seiner Konstanz kann man die Fehler noch herabsetzen. Was schließlich die Genauigkeit der Ablesung anbetrifft, so ist sie unter Verwendung einer Lupe etwa $\pm 0{,}1$ Skalenteil. Sodann muß noch berücksichtigt werden, daß bei der Aufnahme der Eichkurve dieselben Fehler entstehen können. Unter der Voraussetzung von Konstanz der Lichtquelle, Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes und einer Meßgenauigkeit von $\pm 0{,}2\%$ Lichtabsorption kann man also, wenn man im Absorptionsoptimum nach der Ausschlagsmethode arbeitet, eine Konzentration theoretisch mit dem maximalen Fehler von $\pm 0{,}5\%$ bestimmen. Liegt die Lichtabsorption nicht gerade im Gebiet der günstigsten Absorption, so muß man mit etwas größeren Fehlern rechnen. Gewisse in der Praxis noch zu beachtende Umstände werden im Zusammenhang mit den später beschriebenen Versuchen näher erörtert.

Es ist aber zu erwähnen, daß — wenn man ohne Lichtfilter oder mit gelben Filtern nach der Ausschlagsmethode arbeitet — die ganze Empfindlichkeit der Photoelemente bei weitem nicht ausgenutzt ist, weil die Zellen für gelbes Licht sehr empfindlich sind. Die Drehwiderstände sind somit nur zu einem Teil eingeschaltet und nur ein Bruchteil des Photostroms fließt durch das Galvanometer. Dagegen ist beim Gebrauch von blauen

Filtern die Empfindlichkeit der Zellen größtenteils ausgenutzt, und man hat durch den Ersatz der Ausschlagsmethode mit irgendeiner anderen Arbeitsmethode nicht viel zu gewinnen.

Wenden wir uns jetzt der Substitutionsmethode zu, so ist ihre von Lange vorgeschlagene Ausführungsform die folgende:

Die Einstellung auf Null erfolgt ebenso wie bei der Ausschlagsmethode. Hierauf wird die rechte Küvette gegen die mit der zu analysierenden Lösung gefüllte vertauscht und der Zeigerausschlag durch die Drehwiderstände auf einen bestimmten, möglichst großen Skalenwert, etwa 100, gebracht. Dann wird die rechts befindliche Lösung gegen die dritte, mit 100 *ccm* Lösungsmittel gefüllte Küvette ausgetauscht und so viel einer Vergleichslösung bekannten Gehaltes aus einer Bürette zugegeben, daß der gleiche Ausschlag erreicht ist. Werden v *ccm* einer Lösung der Konzentration n gebraucht und ist 100 *ccm* das Volumen des Lösungsmittels, so ergibt sich für die Konzentration c der unbekannten Lösung der Ausdruck:

$$c = \frac{vn}{v + 100}.$$

Zu dieser Arbeitsweise ist erstens zu sagen, daß — wenn das Absorptionsband sich in einem günstigen Wellengebiet befindet — die Empfindlichkeit der Zellen auch in diesem Falle nicht voll ausgenutzt wird. Denn arbeitet man mit nur schwach gefärbten Lösungen, so wird — wie aus der Kurve der Abb. 54 (S. 335) hervorgeht — der prozentische Fehler je Skalenteil sehr groß; und hat wiederum die Lösung einen geeigneten Extinktionswert, so kann man den ganzen Widerstand nicht einschalten, weil dann die Galvanometernadel über den Skalenbereich ausschlägt. Hierzu kommt noch, daß wegen der ungleichen Belastung der Photoelemente der Ausschlag für kleine Änderungen des Beleuchtungsstroms recht empfindlich ist. Man kann demzufolge mit dieser Methode nicht allzuweit über die Genauigkeit der Ausschlagsmethode kommen. Als Vorteil der Methode ist vor allem zu erwähnen, daß man keine Eichkurve benötigt.

Die dritte Methode — die sogenannte Kompensationsmethode — wird nach Lange in folgender Weise ausgeführt:

Man füllt die beiden Küvetten mit Wasser, stellt die Trommel der Meßblende auf Null und reguliert die Nullstellung des Zeigers durch die rechte Irisblende. Die Drehwiderstände sind dabei auf volle Empfindlichkeit gestellt. Hierauf wird rechts die zu messende Lösung eingesetzt und der Zeiger durch Drehen der Trommel auf Null gebracht. Der Trommelwert an der Strichmarke entspricht der Absorption. Der Gehalt der Lösung wird aus einer Eichkurve ermittelt.

Der größte Vorteil dieser Methode gegenüber den früheren ist, daß der Ausschlag unabhängiger ist von kleinen Helligkeitsschwankungen der

Lichtquelle. Man kann sich aber fragen, ob die ganze Empfindlichkeit der Zellen auch mit dieser Methode ausgenutzt wird. Z. B. ergab eine Messung mit Gelbfiltern bei Einschaltung des ganzen Widerstandes, daß 1% Lichtabsorption einem Ausschlag von 9 Skalenteilen entsprach. Es ist ohne weiteres klar, daß eine genaue Einstellung der Galvanometernadel auf Null nur dann einen Sinn hat, wenn die Einstellung der Trommel mit derselben Genauigkeit möglich ist. Im vorliegenden Fall müßte die Ablesegenauigkeit an der Trommel beinahe $\pm$ 0,01 Skalenteil sein, während die Konstruktion des Apparats eine Genauigkeit von höchstens $\pm$ 0,1 Skalenteil erlaubt. Bei der Abblendung mit der Trommel ist übrigens darauf zu achten, daß beim Drehen der Blende Teile des Photoelementes von Hell nach Dunkel oder umgekehrt übergehen, was Anlaß zu Erholungs- bzw. Ermüdungseffekten gibt[1]). Man soll demnach ein Hin- und Herdrehen der Trommel vermeiden sowie immer einige Minuten vor der endgültigen Einstellung warten[2]).

Verglichen mit der Ausschlagsmethode ist die Kompensationsmethode etwas umständlicher. Sie ist genauer nur unter sorgfältiger Ausführung und nur zu empfehlen, wenn eine konstante Lichtquelle nicht vorliegt.

Es sei zuletzt noch eine vierte Methode beschrieben, die, wie mir scheint, die Empfindlichkeit des lichtelektrischen Colorimeters am besten ausnutzt. Ich denke an diejenige Kompensations- oder Vergleichsmethode, die gewöhnlich colorimetrische Titration genannt wird und in der subjektiven colorimetrischen Praxis eine recht beliebte Ausführungsform darstellt. Mit dem Colorimeter nach Lange — oder irgendeinem anderen Apparat mit Differenzschaltung — wird eine analytische Bestimmung nach dieser Methode wie folgt vorgenommen:

Nach der Einstellung der Null-Lage (bei voller Empfindlichkeit) wird die Versuchslösung in die rechte Küvette, das Lösungsmittel in die linke Küvette gebracht. Dann wird aus einer Bürette eine Vergleichslösung bekannten Gehaltes zugegeben, bis die Galvanometernadel wieder auf Null steht. Die Drehwiderstände sind am Schluß der Titration auf volle Empfindlichkeit gestellt. Die Berechnung des Ergebnisses erfolgt wie bei der Substitutionsmethode. Es ist aber zu bemerken, daß bei der Nullstellung die beiden Küvetten nicht mit Wasser gefüllt sein dürfen, weil die spektrale Empfindlichkeit der beiden Zellen nicht genau dieselbe ist.

---

[1]) Vgl. B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung (1936). — [2]) Der Übersetzungsbetrieb zwischen Irisblende und Meßtrommel ist übrigens im Colorimeter nach Lange (Modell II) so konstruiert, daß er nicht trägheitsfrei funktioniert, d. h. bei Änderung der Drehungsrichtung fängt die Abblendung erst an, wenn die Trommel sich etwa 0,8 Skalenteile verschoben hat. Dies bewirkt, daß bei der endgültigen Einstellung der Trommel die Bewegungsrichtung immer dieselbe sein muß.

Der Ausschlag kann somit etwas verschieden sein, je nachdem, ob die beiden Küvetten eine farblose oder eine farbige Lösung enthalten. Man soll deshalb die Null-Lage nach irgendeiner der folgenden Vorschriften einstellen: Entweder füllt man die beiden Küvetten anfangs mit der Versuchslösung und tauscht nach erreichter Nullstellung des Zeigers die links befindliche Lösung mit einer anderen, nur das Lösungsmittel enthaltenden Küvette aus oder man setzt die Versuchslösung in die linke Küvette, Wasser in die rechte und blendet bei voller Empfindlichkeit die rechte Zelle ab, bis der Zeiger auf Null steht. Dann ersetzt man die linke Küvette durch eine andere, das reine Lösungsmittel enthaltende und titriert wie gewöhnlich.

Die Vorteile dieser Methode sind: Weitgehende Unabhängigkeit von kleinen Variationen im Beleuchtungsstrom, Ausnutzung der vollen Empfindlichkeit der Zellen; ferner ist keine Eichkurve nötig. Bei der Benutzung gleicher Küvetten sind alle Fehler, die auf die Unsymmetrie des Apparates zurückzuführen sind, ausgeschaltet. (Das letzte gilt übrigens auch beim Arbeiten nach der Substitutionsmethode.)

Die maximal erreichbare Genauigkeit dieser Methode kann man auch auf Grund der früheren Überlegungen schätzen. Nehmen wir als Beispiel eine Lösung, die das durch ein Gelbfilter durchgelassene Licht nach dem Lambert-Beerschen Gesetz absorbiert. Der maximale Fehler beträgt, wenn wir nahe dem Absorptionsoptimum $= 63\%$ arbeiten, $2{,}7\%$ für ein Prozent Lichtabsorption. Durch partielle Abblendung der rechten Irisblende und Einstellung der Widerstände auf volle Empfindlichkeit kann man leicht feststellen, wievielen Skalenteilen 1% Lichtabsorption entspricht. Bei der benutzten Beleuchtung (Akkumulatorstrom, klare 5 Watt-Lampe) war das Ergebnis 9 Skalenteile je 1% Absorption. Daraus folgt, daß im Endpunkt einer colorimetrischen Titration ein Fehler von ± 1 Skalenteil einem Analysenfehler von $\pm 0{,}3\%$ entspricht. Unter der Annahme, daß der Endpunkt auf ± 0.5 Skalenteile bestimmt wird (was bei sehr sorgfältiger Ausführung möglich ist; die Ablesegenauigkeit ± 0.1 Skalenteile zu erreichen, bereitet dagegen Schwierigkeiten), wäre folglich die Fehlergrenze der Methode $\pm 0.15\%$. Der Umschlag ist mit andern Worten ebenso scharf, wie der Umschlag der meisten üblichen Titrationsmethoden. Wenn man nicht Gelbfilter, sondern andersfarbige Filter benutzt, wird die Empfindlichkeit selbstverständlich kleiner; ihr Betrag bei der Anwendung derselben Lampe wie früher geht aus der Tabelle I (S. 342) hervor.

In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, ob man durch Erhöhung entweder der Lichtintensität der Lampe oder der Empfindlichkeit des Meßinstrumentes die Genauigkeit einer Analyse noch erhöhen kann. Bei der Beantwortung dieser Frage ist zu bemerken, daß der

Wirkungsgrad der Photoelemente nur innerhalb gewisser Grenzen konstant ist. Große Beleuchtungsstärken, kleine Temperaturvariationen usw. können nämlich einen Einfluß auf die Sperrschicht der Zellen ausüben. Bei der oben beschriebenen Titrationsmethode äußert sich diese Wirkung darin, daß die Null-Lage nicht vollkommen konstant ist, ungeachtet der gleichen Beleuchtung der beiden Zellen. Bei der Benutzung von Farbfiltern und im Falle starker Lichtabsorption auf beiden Seiten sind die Schwankungen ziemlich klein, wachsen aber mit zunehmender Beleuchtung der Photoelemente, ganz gleich, ob diese durch Erhöhung der Lampenstärke oder durch größere Lichtdurchlässigkeit entweder des Filters oder der Lösung verursacht sind. Die während einer Titration eintretenden Änderungen der Lichtdurchlässigkeit beeinflussen deshalb ein wenig den Wirkungsgrad der Photoelemente; besonders nachteilig wirkt die durch Umtausch der Küvetten verursachte Änderung der Beleuchtung. Das oben Gesagte bedeutet, daß eine Erhöhung der Ablesegenauigkeit leicht illusorisch wird. Die berührten Umstände erklären auch, warum man nicht nur bei der Ausschlagsmethode, sondern gewöhnlich auch bei der Titrationsmethode vermeidet, ohne Filter zu arbeiten. Die Nullstellung ist bei der Anwendung von Filtern stabiler.

Tabelle I.

Farbe des Filters	Empfindlichkeit der Zellen Skalenteile / 1% Absorption	% Analysenfehler / Skalenteil bei Höchstempfindlichkeit im Absorptionsoptimum
Ohne Filter . . .	9,4	0,29
Gelbe Filter . . .	9,0	0,30
Grüne Filter . . .	5,0	0,54
Blaugrüne Filter .	4,6	0,59
Rote Filter . . .	4,0	0,68
Blaue Filter . . .	1,1	2,5

Obwohl die oben berührten Schwankungen nicht besonders groß sind, ist jedoch hervorzuheben, daß hier der schwache Punkt der lichtelektrischen Colorimeter zu liegen scheint. Gelingt es, Zellen mit ganz konstanter Lichtempfindlichkeit herzustellen[1]), so ist damit auch eine Möglichkeit gegeben, verschiedenartige Analysen mit außerordentlicher Genauigkeit auf colorimetrischem Wege auszuführen.

[1]) Die eigentlichen Photozellen, welche mit Hilfspannung arbeiten, bieten in dieser Hinsicht vielleicht einige Vorteile gegenüber den Photoelementen, jedoch sind auch Nachteile — vor allem kompliziertere Apparatur — mit dieser Arbeitsweise verbunden. Vgl. z. B. F. Müller: Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 46 (1934), G. Kortüm, Angew. Chem. **50**, 193 (1937) und die daselbst zitierte Literatur.

Zusammenfassung.

1. Der grundsätzliche Unterschied zwischen subjektiven und objektiven colorimetrischen Methoden wurde besprochen und die Begrenzung der erstgenannten Methoden zufolge der Gültigkeit des Weber-Fechnerschen Gesetzes hervorgehoben.

2. Wenn das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist, läßt sich eine Konzentration auf photoelektrischem Wege am genauesten bestimmen, wenn die Extinktion gleich 0,434 ist (Extinktion mit natürlichen Logarithmen = 1), entsprechend einer prozentualen Lichtabsorption von 63,2%.

3. Wird bei dieser Extinktion die Lichtintensität mit einem Meßfehler entsprechend $\pm$ 1% Lichtabsorption bestimmt, so bewirkt dies einen Analysenfehler von $\pm$ 2,72%. Ist die Extinktion eine andere, so wird der Fehler größer und kann aus der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\frac{\%\ \text{Analysenfehler}}{1\%\ \text{Lichtabsorption}} = \frac{43{,}4}{\text{I E}}.$$

(I = prozentuale Lichtdurchlässigkeit E = Extinktion.)

4. Gilt das Gesetz von Lambert-Beer nicht exakt, so kann das optimale Absorptionsgebiet bestimmt werden durch Zeichnung einer Kurve mit dem Logarithmus der Konzentration als Abszisse und der prozentualen Lichtabsorption als Ordinate. Der Wendepunkt gibt das Absorptionsoptimum an, und der Analysenfehler in jedem beliebigen Punkt der Kurve kann berechnet werden aus dem graphisch bestimmten Differentialkoeffizienten nach dem Ausdruck:

$$\frac{\%\ \text{Analysenfehler}}{1\%\ \text{Lichtabsorption}} = \frac{230}{\frac{\text{dI}}{\text{d log c.}}}$$

5. Die Vor- und Nachteile verschiedener Arbeitsmethoden bei der Analyse mittels des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange wurden besprochen. Für die Ausschlagsmethode ergibt sich die Genauigkeit bei Kenntnis des Ablesefehlers aus den unter 3. und 4. zusammengefaßten Überlegungen. Arbeitet man nach einer näher beschriebenen titrimetrischen Vergleichsmethode, so beträgt der Analysenfehler je Skalenteil nur $\frac{1}{n}$ des Fehlers der Ausschlagsmethode, wenn n die Anzahl Skalenteile auf 1% Lichtabsorption bei Höchstempfindlichkeit des Meßinstrumentes angibt.

6. Die von Inkonstanz der Empfindlichkeit der Photoelemente herrührende Begrenzung der lichtelektrischen Methoden bei dem jetzigen Entwicklungsstand der Zellen wurde erwähnt.

Åbo (Finnland), Chemisches Institut der Åbo Akademie.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
P. Haas.

Anorganische Mikrochemie. *Gewichtsanalyse.* Für die mikroanalytische Bestimmung des Wassers in anorganischen Substanzen gibt F. Hecht[1]) eine Apparatur und Methodik an. Die Apparatur stellt eine umgearbeitete Vorrichtung zur organischen Mikro-Elementaranalyse dar, wobei das z. B. aus Carbonaten entweichende Kohlendioxyd nicht gewogen wird. Die Einwagen dürfen nicht viel geringer sein als 10 *mg*, da das Wasser als solches wieder ausgewogen wird. — Apparatur (Abb. 57. S. 345): Aus einem (nicht gezeichneten) im Freien gefüllten Gasometer tritt Luft durch den Präzisionsquetschhahn 1 in den mit destilliertem Wasser gefüllten Druckregler A, den Blasenzähler B mit konz. Schwefelsäure, das U-Rohr C mit Magnesiumperchlorat und durch den Bajonettansatz in das 25 *cm* lange Quarzrohr von 8 *mm* lichter Weite; in diesem liegen während der Bestimmung der Quarz-Diffusionskörper a und das Platinschiffchen b mit der Probesubstanz. Das Elektroöfchen E enthält eine Innenwicklung aus Chromnickeldraht und ist von einer Porzellanhülle umschlossen. Die erreichte Temperatur ist 900—950°. Mit einer Platinwicklung können Temperaturen von 1200 bis 1400° erzielt werden. E ist um eine exzentrische waagerechte Achse ein wenig schwenkbar. Am Austrittsende von D ist zwischen 2 Glaswollpfropfen die Reinigungsmasse c untergebracht, die aus einem Gemisch von Bleioxyd und Bleidioxyd (1:1) besteht. c wird durch eine mit Thermometer d versehene und mit Mikrobrenner G geheizte Metall-Vollgranate F erwärmt. In F steckt ein verschiebbarer Metallbügel e, der auf das Ansatzrohr des Absorptionsgefäßes K gelegt wird. Das Austrittsende von F ist durch ein Asbestscheibchen i geschützt. Die Granate läßt sich am Stativ I aus rostfreiem Stahl mittels eines zwischen 2 waagerechten Metallstäben g senkrecht zur Bildebene verschiebbaren Schlittens f verstellen. Auf K folgt ein zweites Absorptionsgefäß L und ein Schutzrohr M. B + C, E, K, L, M sind an der aus rostfreiem Stahl bestehenden Querstange H des Stativs befestigt. Die Apparatur wird durch eine auf dem Dreifuß O stehende Mariottesche Flasche N mit Hahn 7 und Hebel h und den unter h stehenden Meßzylinder P vervollständigt. Die Schlauchstücke sind gealtert und paraffiniert.

Ausführung: M wird mit dem Schnabel von D durch Schlauch 3 verbunden, G auf 180—190° erhitzt und die Luft durch die Apparatur geleitet. Mit Hilfe von 1 und h wird eine Stromgeschwindigkeit von 4 *ccm* Min. eingestellt. In der Zwischenzeit wird K gewogen. Das Kontrollrohr L dient als Tara für K. Nun wird die Substanz in b eingewogen. Nur bei sehr wasserreichen Substanzen kann man weniger als 10 *mg* einwägen. Jetzt wird 7 geschlossen, M unter fortwährendem Durchleiten

[1]) Mikrochim. Acta **1**, 194 (1937).

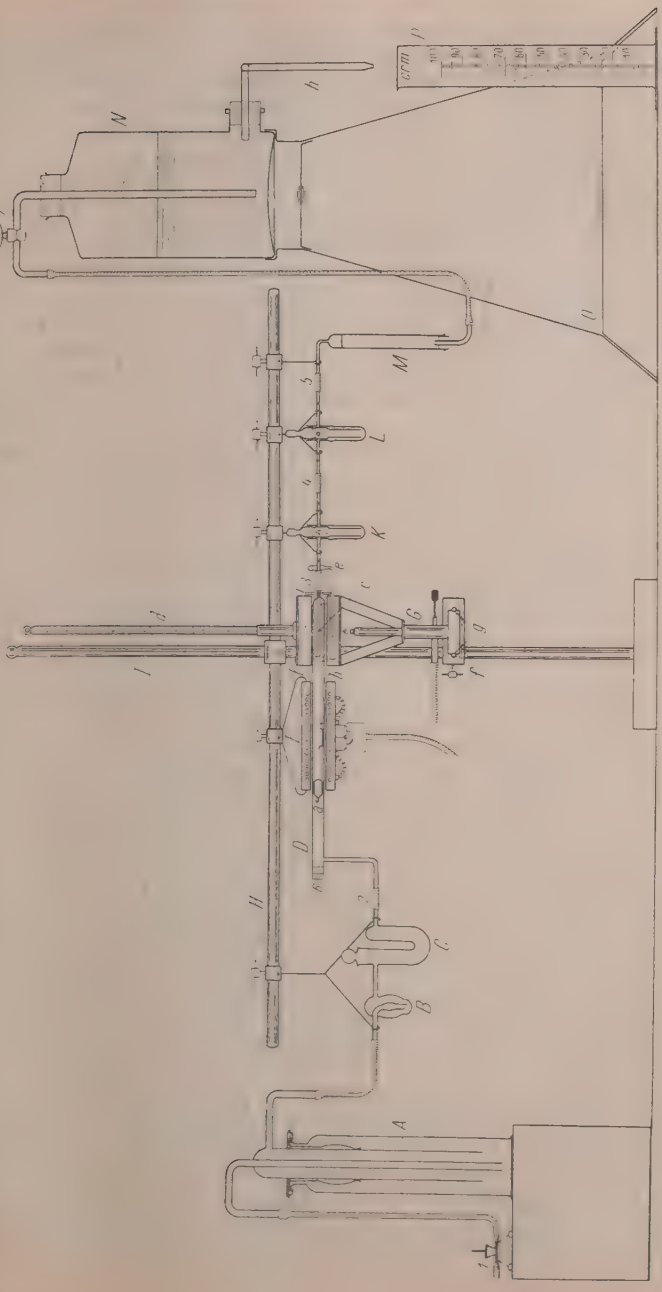


Abb. 57.

trockener Luft durch die Apparatur abgenommen, K nach dem Wägen mit L und D verbunden; dann wird M wieder in die Apparatur eingeschaltet. a wird kurz durch eine brausende Bunsenflamme gezogen und auf ein sauberes Uhrglas gelegt, D durch Entfernen des Gummistopfens 6 geöffnet, b und a werden rasch eingeschoben und 6 wird wieder eingesetzt. Nun werden die Hähne von K, L sowie 7 der Reihe nach geöffnet. Es strömen weiterhin 4 *ccm* Luft Min. durch die Apparatur. Jetzt wird Ofen E eingeschaltet, der nach 10 Min. die volle Temperatur erreicht, die weitere 15 Min. beibehalten wird. Sobald das Wasser übergeht, wird es mittels e in K übergetrieben. Durch einen zweifachen Metallbügel kann auch der Schnabel von D rechts von i erwärmt werden. Ist alles Wasser in K, so wird der Luftstrom auf 5 *ccm* Min. verstärkt. Nach Ausschalten von E wird noch 10—15 Min. Luft durchgeleitet. Während der gesamten Analysendauer sollen etwa 160—180 *ccm* Luft hindurchstreichen, aber bei wasserreichen Substanzen oder größeren Einwagen soll die Menge 180—200 *ccm* während 40—45 Min. betragen. Nach der Bestimmung werden nacheinander die Hähne 7, L, K geschlossen, M wird abgenommen und K, das durch Schlauch 4 mit L verbunden ist, bei 3 vorsichtig abgezogen; dann wird 4 entfernt. K und L werden in das übliche Drahtgestell neben der Waage gehängt. Während der ganzen Zeit wird die Apparatur von Luft durchströmt. Nun wird M bei 3 wieder mit D verbunden und 7 geöffnet; falls weitere Bestimmungen auszuführen sind, werden 4 *ccm* Luft/Min. durch die Apparatur geleitet. Dabei wird auch die Reinigungsmasse auf 180—190° erhalten. K und L werden in bekannter Weise abgewischt und 15—20 Min. neben der Waage stehen gelassen. Dann öffnet man beide Gefäße, ohne sie direkt zu berühren, auf 5—10 Sek. Die Rehlederlappen, mit denen K, L zuletzt abgewischt werden, sind vorher wenigstens 1 Stde. lang in einem Gefäß aufzubewahren, das einen feuchten Flanell-Lappen enthält. K wird an den Haken der linken, L an den der rechten Waagschale gehängt; dann werden die nötigen Gewichte aufgelegt. Nach weiteren 10—15 Min. wird gewogen. Nach jeder Wägung wird die Empfindlichkeit durch Versetzen des Reiters kontrolliert und der Nullpunkt bestimmt[1]). — Es werden außerdem Blindversuche genau wie die eigentlichen Bestimmungen ausgeführt. Das Mittel von 3 (besser 4—5) Blindwerten wird von den Auswagen einer Bestimmungsreihe abgezogen. Neue Quarzrohre sind vor der ersten Verwendung etwa 6 Stdn. auszuglühen. Erst wenn die Gewichtszunahme von K nicht höher als 30 γ ist, kann mit den Bestimmungen begonnen werden. — Es empfiehlt sich, vor der ersten Bestimmung aus einer ungewogenen Substanz Wasser auszutreiben. — Testanalysen von Mineralien sind im Original angegeben.

Maßanalyse. V. Rank[2]) stellt Versuche über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten an. Es wird auf das Original verwiesen, wo die ermittelten Korrekturen in Tabellen angegeben sind.

[1]) Bei der Wägung zu berücksichtigen. — [2]) Mikrochemie **21**, 231 (1937).

Für die volumetrische Bestimmung kleiner Wassermengen schlägt C. J. van Nieuwenburg[1]) an Stelle des von J. Lindner[2]) angegebenen Naphthyl-oxy-chlorphosphins das Cinnamoylchlorid vor, dessen Herstellung im Original beschrieben wird. Cinnamoylchlorid reagiert recht leicht mit Wasser und ist praktisch nicht flüchtig, selbst nicht bei Temperaturen bis zu 110°. Es hält bei der Analysentemperatur (60° bis 70°) keine Reste von Salzsäure zurück. Anwendungsbeispiel: 10—50 *mg* Bariumchlorid-dihydrat werden in einem Porzellanschiffchen, das in einem elektrisch geheizten Quarzrohr steht, im trockenen Luftstrom auf Dunkelrotglut erhitzt. Der Wasserdampf wird in 1—2 *ccm* geschmolzenem Cinnamoylchlorid in einem spiralförmigen Absorptionsrohr von 7 *mm* innerer Weite aufgefangen, das durch ein kleines Glycerinbad auf etwa 65° erhitzt wird. Der entwickelte Chlorwasserstoff wird in einem Titrierkölbchen, wie es in der organischen Elementaranalyse nach H. ter Meulen verwendet wird, in etwa 2—4 *ccm* Wasser aufgefangen und die Salzsäure während der Absorption mit einer 0,02 n-Lösung von Natriumtetraborat-Dekahydrat[3]) und Methylrot als Indikator titriert. Die Resultate sind auf 0,1 *mg* genau, aber immer um 0,02—0,09 *mg* zu niedrig.

Colorimetrie. Auf der Glastüpfelplatte nach H. Schäfer[4]) lassen sich besonders leicht halbquantitative Analysen durch Schätzung der Reaktionsstärke von Tüpfelproben in der folgenden Weise ausführen: Man bringt zunächst in eine Reihe der Gruben einer Tüpfelplatte die Skala der Vergleichslösungen und führt in einer entsprechenden Grube einer zweiten Platte die Reaktion mit der Probe aus. Dann legt man die zweite Platte auf die erste, die auf einer weißen Unterlage steht, und verschiebt die zweite Platte gegen die Vergleichsskala. Jeder dieser Nachweise ist mit genügender Genauigkeit nur in einem optimalen Konzentrationsbereich ausführbar. Diese Bereiche werden für einige Reaktionen festgestellt. Die Probetropfen werden mit geeichten Glasstäben abgemessen, die an einer 25 *mm* vom unteren Ende entfernten Stelle verjüngt sind. Die Stäbe werden bis zu dieser Tiefe eingetaucht. Je nach der Stärke der Stäbe erhält man mehr oder weniger große Probetropfen. Der gesamte Höchstfehler beträgt $\pm 20\%$. 1. Die Schätzung des Eisens mit Kaliumferrocyanid muß in genügend stark saurer Lösung vorgenommen werden. Als Vergleich dient eine Reihe von schwach salzsauren Ferriammoniumsulfatlösungen im Bereiche von 20—200 γ Eisen *ccm*. 2. Zur Schätzung von Eisen als Rhodanid dient ebenfalls die vorerwähnte Vergleichslösung. 3. Schätzung des Silbers als Chlorid. Der Bereich der Vergleichsskala von Silbernitratlösungen liegt zwischen 100 und 1000 γ Silber *ccm*. Als Reagens dient Salzsäure 1:10. Man beobachtet gegen eine Schwarzglasunterlage und fällt die Vergleichs- und Probelösungen unmittelbar nebeneinander aus.

[1]) Mikrochim. Acta **1**, 71 (1937). — [2]) Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes (1935). — [3]) H. Baggesgaard-Rasmussen und C. E. Christensen, Dansk Tidsskr. Farmaci **I**, 65 (1926). — [4]) Mikrochim. Acta **1**, 144 (1937).

4. Zur Schätzung des Silbers mit Dithizonlösung wird als Reagens eine Lösung von einigen Körnchen Dithizon in 0,5 n-Natronlauge verwendet. Die Orangefärbung der Reagenslösung schlägt bei Zusatz von Silber-Ion über Rot nach Violett um. Als Vergleichsreihe dienen reines Wasser und Silbernitratlösungen im Bereich von 10—200 γ Silber/*ccm*. 5. Um bei Schätzung des Bariums als Sulfat zu vermeiden, daß sich der Niederschlag zu rasch absetzt, wird als Reagens eine Mischung gleicher Volumina von konz. Glycerin und 0,5 n-Schwefelsäure verwendet. Die Bariumchlorid-Vergleichslösungen enthalten etwa 15—560 γ Barium/*ccm*. 6. Bei der Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration dienen als Vergleichslösungen Gemische 0,66 m-Lösungen von Di- und Mononatriumphosphat mit p_H-Werten von 5,90—7,50. In den Gruben B der Tüpfelplatte werden je 0,165 *ccm* dieser Lösungen mit je 1 Tropfen (etwa 0,03 *ccm*) Universalindikator Merck gemischt. Die Probelösungen werden auf einer zweiten Platte ebenso behandelt.

Im objektiven Mikrophotometer von P. Krumholz[1]) dient eine Sperrschichtzelle als Lichtindikator: der von ihr gelieferte Photostrom wird mit einem Zeigergalvanometer gemessen. Eine Schaltskizze, 2 Abbildungen des Apparates[2]) usw. sind im Original enthalten. — Das Licht einer punktförmigen Lichtquelle A (10 Volt, 0,65 Amp.) wird durch die Linsenanordnung B zu einem Strahlenbündel vereinigt, welches durch das auswechselbare Filter C und die Küvette D auf die Photozelle E fällt. Der Photostrom wird an einem Mikroampèremeter (Meßbereich etwa 50 mAmp. bei 1700 Ohm) abgelesen. Die Empfindlichkeit des Apparates wird durch Veränderung der Lampenspannung mittels zweier Präzisionswiderstände (grob und fein) geregelt. Der Grobwiderstand ist gleichzeitig als Ausschalter für die Lichtquelle ausgebildet. Als Lichtfilter dienen in der Masse gefärbte Schottsche Farbgläser (und Kombinationen solcher), von denen jedes einen Spektralbereich von 100 mμ durchläßt. Die Küvetten haben bei 20 *mm* Schichtdicke ein Füllvolumen von rund 1 *ccm*. Vor der ersten Verwendung ist das Photometer zu justieren, was im Original ausführlich beschrieben wird. Das Colorimeter wird so aufgestellt, daß kein Licht von außen auf die Zelle fällt; dann zeigt das Meßinstrument bei ausgeschalteter Lampe keinen Ausschlag. Die Colorimeterachse soll am besten senkrecht zur Lichtquelle stehen. Eine etwa 1 *m* über dem Apparat befindliche Lampe ist ohne Einfluß.

Konzentrationsbestimmung: In das Instrument wird ein Filter, bei dem die Probelösung die größte Absorption zeigt, und eine mit Wasser gefüllte Küvette eingesetzt, dann wird die Lampe eingeschaltet. Nach 2—3 Min. wird das Meßinstrument mit Hilfe der Regulierwiderstände auf vollen Ausschlag gebracht. Nun taucht man die Wasserküvette gegen eine mit Probelösung gefüllte aus und liest den Ausschlag ab. Die Messung wird, gegebenenfalls nach Kontrolle des vollen Ausschlages mit der Wasserküvette, wiederholt. Sollte der Ausschlag von 100 Teilstrichen stärker abweichen, so wird das erste Meßergebnis verworfen. Die Meß-

[1]) Mikrochemie **20**, 227 (1936). — [2]) Bei Paul Haack, Wien IX., erhältlich; Musterschutz angemeldet.

ergebnisse werden auf Grund einer einmaligen, im Original beschriebenen Eichung ausgewertet. — Das Colorimeter soll nicht unbenutzt eingeschaltet bleiben; vor der Messung ist der Apparat auf etwa 30 Min. auszuschalten. Man soll womöglich bei einer Temperatur eichen, bei der später gemessen wird. Temperaturschwankungen von mehr als $\pm 2^0$ sind zu vermeiden. Die Küvetten sollen stets in einer Richtung (bezeichnete Seite gegen die Lampe gerichtet) in den Apparat eingesetzt werden. Es empfiehlt sich, nur eine Küvette als Wasserküvette zu verwenden und die Absorption der anderen Küvetten mit Bezug auf diese zu bestimmen. Wenn der Meßausschlag von 100 Teilstrichen Abweichungen zeigt, dient das Verhältnis des jeweiligen Meßausschlages von 100 Teilstrichen zum „Wasserwert“[1]) der Küvette als Grundlage für die Eichung und Messung. — Die Messungen lassen sich auf ± 0.5 Teilstriche reproduzieren, was einer Versuchsgenauigkeit von 2^0_0 entspricht. Der Meßbereich der Anordnung liegt auch bei Verwendung mäßig empfindlicher Farbreaktionen in der Größenordnung der Gamma.

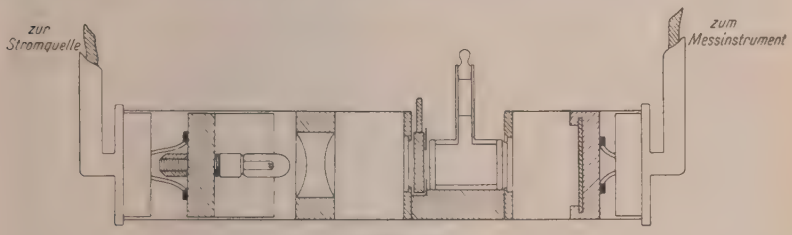


Abb. 58.

P. Krumholz[2]) versucht nun sein objektives Mikrophotometer unter Erhöhung der Meßgenauigkeit für Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten in kleinem Volumen auszugestalten. Das Gerät ist so gebaut, daß es vollständig in ein Wasserbad von konstanter Temperatur eingetaucht werden kann. Im Original ist eine Zeichnung (Abb. 58) und ein Lichtbild der Apparatur enthalten. Das Photometer[3]) besteht aus einem verchromten Metallrohr, das an einem Ende die Lichtquelle samt Linsensystem, an dem anderen eine Sperrschicht-Photozelle trägt. In der Mitte bleibt ein Raum zum Einsetzen der Filter und Küvetten frei, der gegen das übrige Rohr durch wasserdicht eingekittete Glasfenster abgeschlossen wird. Nach außen ist das Rohr durch eingeschobene und eingekittete Kappen abgeschlossen, durch die auch die Zuleitungsdrähte führen. Die Lichtquelle kann parallel und senkrecht zur Achse des Photometers verschoben werden und wird durch Verschieben des Lampentubus und der an diesem angebrachten Zentrierungsschraube so eingestellt, daß sich die Küvette im Brennpunkt des Linsensystems befindet. — Die Küvetten (Lichtbild im Original) fassen ungefähr 5 *ccm*. Die Schichtdicke beträgt 25 *mm*, der zum Einfüllen dienende Hals ist ziemlich weit. Für analytische Messungen sind

[1]) D. i. Eigenabsorption der wassergefüllten Küvette. — [2]) Mikrochim. Acta **1**, 205 (1937). — [3]) Von P. Haack, Wien IX., hergestellt. (Ges. gesch.).

die Küvetten als Meßkölbchen mit so engem Hals ausgebildet, daß sie noch leicht gefüllt werden können und das Volumen auf etwa 0,2% genau eingehalten werden kann. — Bezüglich der Filter wird auf die vorhergehende Arbeit verwiesen. Die Durchlässigkeitsmaxima liegen bei etwa 460, 500, 530, 570 und 610 mμ. Der Photostrom wird mit Hilfe eines Präzisions-Mikroampèremeters gemessen. Die Ablesegenauigkeit beträgt ungefähr 0,05% des Endwertes. Für kinetische Messungen empfiehlt sich eine zusätzliche Dämpfung. Das ganze Photometerrohr liegt in einer mit destilliertem Wasser gefüllten Wanne, die ihrerseits in einem größeren Thermostaten untergebracht ist.

Die Arbeitsweise unterscheidet sich von der im vorhergehenden Bericht unter „Konzentrationsbestimmung" beschriebenen nur in folgendem: Die Probelösung wird in die Meßküvetten eingefüllt und diese werden in passenden Haltern in die Photometerwanne gebracht. Vor dem Ersatz der Wasserküvette durch die Probeküvette wird das Meßinstrument auf 100 Teilstriche genau eingestellt. Die ermittelten Eichkurven sind ziemlich gerade, ausgenommen bei hellgelben, nur im Violett absorbierenden Lösungen. Abgesehen vom „Wasserwert" ist eine Korrektur für Abmessungsunterschiede der Küvetten anzubringen. Diese Unterschiede werden durch Einfüllen der gleichen Lösung in die verschiedenen Küvetten und Extinktionsmessung bestimmt. Das Verhältnis zum Wert der Eichküvette wird als Faktor benutzt. Es empfiehlt sich, bei genauen Messungen Parallelbestimmungen mit bekannten Lösungen auszuführen, deren Gehalt annähernd dem der Probe entspricht. So ist es möglich, eine Korrektur für Abweichungen von der Eichkurve anzubringen. Bei dieser Ausführungsart beträgt die mittlere Genauigkeit etwa ±0,3% (bei Absorptionen zwischen 20 und 90%). Die bestimmbaren Mengen sind sehr klein, sie liegen z. B. bei der Eisenbestimmung mit α, α′-Dipyridyl bei 1—20 γ. Bei solch geringen Gehalten ist jedoch der Gehalt der Reagenzien an dem gesuchten Stoff festzustellen.

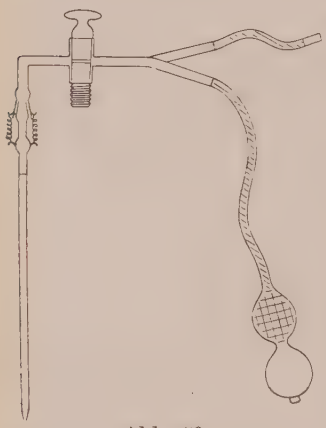


Abb. 59.

Kinetische Messungen werden bei verhältnismäßig langsamen Reaktionen so ausgeführt, daß die Komponenten zu einem bestimmten Zeitpunkt vermischt und die Extinktionswerte zu beliebigen Zeitpunkten abgelesen bzw. die bis zur Erreichung bestimmter Extinktionswerte nötigen Zeiten mit der Stoppuhr bestimmt werden. Der geringe Gang des Photometers kann durch gelegentliche Nullpunktskontrolle mit Hilfe der Wasserküvette kompensiert werden. Bei der Messung sehr rasch verlaufender Reaktionen wird die in Abb. 59 wiedergegebene Hilfsanordnung verwendet. Die eingeschliffenen, auswechsel-

baren Pipetten haben 0,2—1 *ccm* Inhalt. Der eine Ast des Y-Rohrs ist über ein Natronkalkrohr mit einem kleinen Handgebläse verbunden. Die Verbindung kann durch einen Quetschhahn unterbrochen werden. Der zweite Ast ist mit einer engen Capillare verbunden. Die Handhabung des Gerätes ist im Original beschrieben. An Stelle einer Stoppuhr kann man besser ein Metronom verwenden. Es lassen sich Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten sogar bei Halbwertszeiten von nur etwa 30 Sek. auf einige Prozente genau reproduzieren.

Krumholz regt an, dieses Verfahren zur quantitativen Auswertung von Katalysenreaktionen zu benutzen, wobei statt des Endpunktes besser die Halbwertszeit der Umsetzung zu bestimmen wäre. Es ist hierbei ratsam, für äußerst empfindliche Reaktionen Küvetten mit angeschmolzenen, nicht mit angekitteten Glasplatten zu verwenden.

Ein für mikroanalytische Messungen brauchbares lichtelektrisches Colorimeter beschreibt H. Witzmann[1]). Es beruht auf der Kompensationsmethode unter Verwendung zweier Selen-Sperrschichtzellen[2]). Die Apparatur besteht aus zwei voneinander getrennten Teilen, wobei ein Mikroampèremeter als gemeinsames Meßgerät dient. Die optische Einrichtung bewirkt, daß hintereinander geschaltete Osram-Kleinlampen, die von einer konstanten Batterie betrieben werden, die Zellen möglichst stark und einheitlich beleuchten. Die Strahlen treten durch eine Küvette von 10 *cm* Länge und rund 3,5 *ccm* Inhalt. Die Empfindlichkeit ist um etwa 2 Zehnerpotenzen höher als bei den üblichen Colorimetern. Alle Teile der Apparatur sind fest miteinander verbunden. Die Küvette ruht in Federklemmen und wird durch einen Anschlag immer in die gleiche Lage gebracht. Durch Wasserkühlung wird eine Wärmestrahlung der Lampen und somit ein Verdampfen des Lösungsmittels vermieden. Die Zellen werden, um ihre Trägheit herabzumindern, während des Betriebes bei ausgeschaltetem Meßgerät auf einen Widerstand umgeschaltet, der dem Widerstand des Gerätes gleich ist. Wie sich aus Eichkurven ergibt, weist die Apparatur bei mikroanalytischen Messungen einen Fehler von höchstens $\pm 1\,\%$ auf. Bei Lösungen von Sudanrot-G in Aceton lassen sich noch Mengen von 0,2 γ/3,5 *ccm* Lösungsmittel gut quantitativ bestimmen.

Gasanalyse. Die IV. Mitteilung über Mikro-Gasanalyse von F. E. Blacet und D. H. Volman[3]) befaßt sich mit Stickoxydul und Methan. Das auch auf andere Gase anwendbare Prinzip besteht darin, daß die Verbrennung des Gasgemisches durch eine erhitzte Platinschleife bewirkt wird. Die übrige Anordnung der Gasanalyse ist die von F. E. Blacet und G. D. McDonald[4]) in einer früheren Mitteilung beschriebene. — Die Apparatur ist in Abb. 60, S. 352 im betriebsfertigen Zustand gezeichnet. Der Platinzünddraht a ist in einem Weichglasrohr b

[1]) Angew. Chem. **50**, 285 (1937). — [2]) Siehe G. Kortüm, Angew. Chem. **50**, 193 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 44 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 291 (1936). Dort ist weiteres Schrifttum angegeben.

montiert, dessen Länge und Durchmesser dieselben sind wie beim Absorbensträger. Ein 7 *cm* langes Stück Platindraht (Stärke 24)[1]) wird im Rohr derart untergebracht, daß etwa 1 *cm* davon über das eine Rohrende vorragt. Von diesem Ende angefangen wird ein etwa 5 *cm* langer Anteil des Rohres vorsichtig und langsam durch die Flamme hindurchgeführt, so daß der Platindraht in diesem Bereich vom geschmolzenen Glas luftblasenfrei umhüllt wird. Glas samt Draht wird zu der abgebildeten U-Form gebogen. Der herausragende Draht wird so gebogen, daß das obere Ende der Schleife c etwa 1 *mm* über dem Ende des Glases liegt und die Spitze der Schleife in das Quecksilber im Gasbehälter d eingetaucht werden kann. Eine 1 *mm* lange Strecke des Schleifen-Oberendes wird vorsichtig auf $^1/_3$ des ursprünglichen Querschnitts abgefeilt und abgeschmirgelt. Der elektrische Kontakt wird durch eine kleine Quecksilberfüllung e im nicht verengten Teil der Glasrohrfassung sowie durch das Quecksilber im großen Behälter hergestellt. Die Spannung beträgt am besten 10 Volt und die Glut des Drahtes wird durch einen in den Stromkreis eingeschalteten Schieberwiderstand geregelt. — Zur Aufbewahrung eines Vorrates von Proben für mehrere Analysen werden im Original abgebildete Gasbehälterchen verwendet, die mit Federklemmenhaltern an der Wand eines Quecksilberbehälters befestigt sind. Mit Hilfe einer pneumatischen Wanne[2]) können Gasproben unversehrt von einem Sammelgefäß zum Analysenapparat und umgekehrt befördert werden.

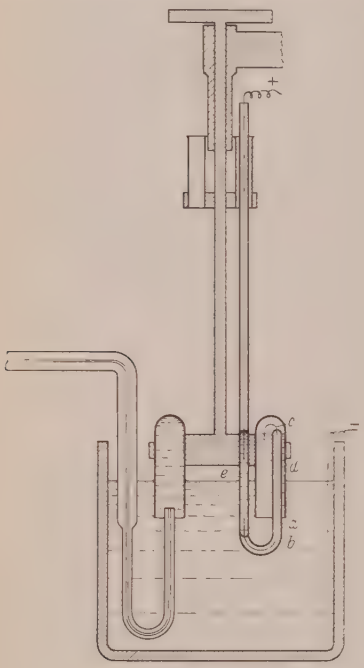


Abb. 60.

Analysenmethoden. a) Für Stickoxydul. Aus dem Stickoxydul-Luftgemisch werden Sauerstoff und Feuchtigkeit durch Phosphor und Ätzkali entfernt. Bis hierher ist das Verfahren wie bei F. E. Blacet und P. A. Leighton[3]). Das Stickoxydul wird mit Wasserstoff zu Stickstoff und Wasser verbrannt wie folgt: Die Probe wird mit einem gemessenen Volumen reinen Wasserstoffs versetzt und der Glühdraht in die abgebildete Stellung gebracht. Nachdem der Draht so eingestellt worden ist, daß ein kleines Stück der Glasisolierung über die Quecksilberoberfläche hervorragt, wird ein Strom von solcher Stärke eingeschaltet, daß der dünne Teil des Drahtes rotorange glüht. Das Stickoxydul ist

[1]) „24 gage". — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 291 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 361 (1934).

nach 4 Min. vollständig reduziert. Der Glühdraht wird entfernt und geschmolzenes Ätzkali zur Absorption des gebildeten Wasserdampfes in den Reaktionsraum gebracht. Die jetzt erhaltene Volumabnahme ist ein direktes Maß für die Menge des in der ursprünglichen Probe vorhandenen Stickoxyduls. – b) Für Methan. Die Methode eignet sich vor allem dazu, den Gehalt kleiner Gasproben an Methan oder anderen Grenzkohlenwasserstoffen dann zu bestimmen, wenn so wenig Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, daß mit Sauerstoff ein explosives Gemenge entstehen kann. Man geht im wesentlichen ebenso vor wie unter a), nur wird anstatt des Wasserstoffs ein Überschuß an Sauerstoff oder kohlendioxydfreier Luft zugesetzt. Nach Entfernung des Wasserdampfes wird das bei der Reaktion entstehende Kohlendioxyd wie üblich bestimmt; es entspricht der Methanmenge in der ursprünglichen Probe. Unter den Versuchsbedingungen wird Methan in 2 Min. vollständig oxydiert.

Der Glühdraht überdauert bei sachgemäßer Behandlung viele Analysen. Das eingeschmolzene Drahtstück muß sich über die untere Biegung des Apparates hinaus erstrecken. Die Analyse von Butan verläuft unter den zulässigen Versuchsbedingungen nicht quantitativ. Die bei a) und b) verwendeten Probevolumina liegen zwischen 50 und 110 *cmm*. P. Haas.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Zinn. Den Zinngehalt von Mineralien und metallurgischen Rückständen bestimmt L. Deutsch[1]) durch Titration mit Kaliumbromat. Bei der Titration wird Zinkjodid-Stärkelösung als Indikator verwendet. Diese bereitet man durch Anrühren von 4 *g* Stärke mit 10 *ccm* kaltem Wasser und Eingießen in 100 *ccm* kochendes Wasser. Weiter löst man 20 *g* Zinkchlorid und 2 *g* Zinkjodid in 10 *ccm* Wasser und gießt in diese Lösung die kochende Stärkelösung. Von diesem Indikator verwendet man 15 *ccm* für jede Titration.

Von den sorgfältig vorbereiteten Mineralien usw. schmelzt man 2—5 *g* in einem Eisentiegel mit der 3fachen Menge Natriumsuperoxyd, weicht die erkaltete Schmelze mit Wasser auf, nimmt den Tiegel heraus, übersättigt die Lösung mit Salzsäure und erhitzt, bis auch die vom Tiegel stammenden Eisenteile in Lösung sind. Die halb abgekühlte Lösung spült man in einen 500 *ccm*-Meßkolben über, gibt 5 *g* gutes Ferrum reductum zu, schwenkt $^1/_2$ Stde., läßt abkühlen, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trocknes Filter. 100 *ccm* des Filtrates versetzt man in einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 1 *g* Zink oder besser mit 1 *g* 8—10 *mm* breitem Aluminiumband sowie mit 30 *ccm* Salzsäure und setzt zum Abhalten des Luftsauerstoffes einen Contat-Göckel-Aufsatz auf. Nach Abscheidung des Zinns fügt man schnell 60 *ccm* Salzsäure zu und

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **18**, 10 (1936).

erwärmt zu dessen Wiederauflösung, kühlt ab, setzt ein kleines Stückchen reinen Marmors zu nebst 15 *ccm* Indikatorlösung und titriert mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung bis zur Blaufärbung. 1 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung = 5,93 *mg* Sn.

Von Legierungen, wie Weiß-, Antifriktions-, Lettermetall, Lot usw. zersetzt man 2 *g* in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 5 *g* Natriumsulfat, verdünnt nach dem Erkalten mit 100 *ccm* Wasser und 30 *ccm* Salzsäure und titriert das Antimon (plus Arsen. W. M. H.) mit 0,1 n-Kaliumbromat-Lösung (1 *ccm* = 6 *mg* Sb). Die austitrierte Lösung spült man in einen 500 *ccm*-Meßkolben über, versetzt mit Ferrum reductum und verfährt weiter, wie bei der Zinnbestimmung angegeben.

Die Trennung und Bestimmung von wenig Zinn neben viel Antimon und Arsen führen N. J. Tscherwiakow und E. A. Ostroumow[1]) mit Kupferron aus. Dieses Fällungsmittel ist schon mehrfach, zuletzt von A. Pinkus und F. Martin[2]) für die Abscheidung von verhältnismäßig viel Zinn empfohlen worden. Die Bestimmung kleiner Zinnmengen neben viel Antimon und Arsen war jedoch nur schwierig auszuführen, weil bei dem großen Kupferronüberschuß, zu hoher Temperatur und dafür zu hohem Säuregehalt der Komplexniederschlag eine schlecht zu bearbeitende, harzige Beschaffenheit annahm.

Eine Verringerung der Acidität kam wegen der Hydrolyse der anwesenden Antimonsalze nicht in Frage; bei Absenkung der Fällungstemperatur auf 5° C entstand jedoch mit einem großen Kupferronüberschuß eine quantitative Zinnfällung, die durch mitfallendes Kupferron nicht harzig, sondern flockig und leicht filtrierbar wurde. Das Auswaschen erfolgte zuerst 2—3mal mit 5° C kaltem Wasser, das 0,5 *g* Kupferron im Liter enthielt. Nach Entfernung der Hauptmenge der Mutterlauge kann man den Niederschlag aber zweckmäßig, ohne Harzigwerden des Niederschlags befürchten zu müssen, mit kupferronhaltigem Wasser von gewöhnlicher Temperatur auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion.

Zinn allein wird sowohl in zwei- als auch in vierwertiger Form von Kupferron quantitativ gefällt, fünfwertiges Antimon wie auch drei- und fünfwertiges Arsen aber nicht. Man führt deshalb alle 3 Körper zweckmäßig in die höchste Oxydationsstufe über.

Zur Abtrennung der Zinngruppe von den Metallen der vierten und fünften Gruppe empfehlen die Verfasser das folgende bewährte Verfahren. Zu der warmen, sauren Lösung der Metalle gibt man etwas Weinsäure, neutralisiert mit Natriumcarbonat und gießt sie in eine heiße Lösung von 15—20 *ccm* 20%igem, auf 100 *ccm* mit Wasser verdünnter Natriumsulfidlösung ein (die Menge der letzteren richtet sich nach der Menge der zu trennenden Metalle). Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis sich die unlöslichen Metallsulfide klar abgesetzt haben, filtriert und wäscht mit

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **18**, 201 (1936). — [2]) Journ. Chim. Physique **24**, 83, 137 (1927).

schwefelnatriumhaltigem warmen Wasser aus. Gewöhnlich genügt eine einmalige Trennung, bei Anwesenheit von viel Zinn und besonders von Antimon wiederholt man sie aber besser.

Ist das Filtrat gelb (Polysulfid), so setzt man Kaliumcyanid zu bis zur Entfärbung (um eine überflüssige Schwefelabscheidung beim Ansäuren zu vermeiden), erhitzt, säuert mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. Der Sulfidniederschlag wird abfiltriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Dann durchstößt man das Filter und spritzt den Niederschlag mit wenig Wasser in das Fällungsgefäß zurück. Das noch schwach gefärbte Filter übergießt man mit einigen Tropfen 5%iger Natronlauge und wäscht mit etwas Wasser nach. Das Volumen der Flüssigkeit mit dem Niederschlag soll höchstens 100 *ccm* betragen. Hinzu fügt man auf je 0,1 *g* Arsen, Antimon und Zinn zusammen (geschätzt nach der Menge des Niederschlags) etwa 2 *g* Natriumhydroxyd, rührt stark um bis zur Lösung, heizt auf einer Eisenplatte an und oxydiert mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd. Der Überschuß von diesem wird durch Kochen zerstört; nun nimmt man von der Heizquelle ab, setzt etwas wäßrige Lösung von Methylorange und dann Salzsäure zu bis zur Rotfärbung, sodann auf je 100 *ccm* noch etwa 8 *ccm* Salzsäure (D 1.19), wodurch der Salzsäuregehalt etwa normal wird. Die höchstens 150 *ccm* betragende Lösung, die in diesem Volumen nicht mehr als 0.3 *g* Arsen, Antimon und Zinn enthalten darf, wird durch Einstellen in kaltes Wasser und dann in Eiswasser auf 3—5° C abgekühlt. Bisweilen bildet sich hier ein Niederschlag, den man durch Erwärmen, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure, wieder in Lösung bringt, worauf nochmals abgekühlt und dann mit auf 5° C abgekühlter, 5%iger wäßriger Kupferronlösung versetzt wird, bis sich der entstandene Niederschlag zu großen Flocken zusammenballt. Während der Fällung und dem 2—3 Min. dauernden kräftigen Verrühren mit einem Glasstab wird ständig durch Eiswasser gekühlt. Bei Beginn des nunmehr unter Dekantation erfolgenden Filtrierens laufen bisweilen die ersten Anteile des Filtrats trüb durch. In diesem Falle gießt man das trübe Filtrat nochmals durchs Filter und gibt die überstehende Flüssigkeit dann erst nach. Das Filter soll immer gefüllt bleiben. Den zurückgebliebenen Niederschlag wäscht man 2—3mal durch Dekantation mit eisgekühlter 0,05%iger Kupferronlösung nach, dann bringt man ihn aufs Filter und wäscht jetzt bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit 0.05%iger Kupferronlösung von Zimmertemperatur aus. Eine nun im Filtrat entstehende Trübung wird durch ausgeschiedenes Kupferron bedingt. Filter samt Niederschlag trocknet man dann in einem gewogenen Tiegel vorsichtig, befeuchtet mit etwas Salpetersäure, verkohlt und glüht den Rückstand auf einem guten Brenner bis zum gleichbleibenden Gewicht. Das gewogene Zinndioxyd muß rein weiß sein: eine graue Tönung ist die Folge von ungenügendem Auswaschen.

Die Beleganalysen, die unter Anwendung von 0,3—30 *mg* Zinn, 30—60 *mg* Antimon und 40—80 *mg* Arsen ausgeführt wurden, zeigten als höchste Abweichung —0,1 *mg* vom wahren Zinnwert.

Im Filtrat vom Zinn-Niederschlag kann man nach Zusatz von Salzsäure Antimon und Arsen mit Schwefelwasserstoff fällen und weiter behandeln.

Die Reduktion des Cassiterits und anderer zinndioxydhaltiger Gesteine verläuft nach N. I. Matwejew[1]) beim Glühen im Wasserstoffstrom quantitativ, wenn etwa 2 Stdn. lang die richtige Temperatur (750 bis 800° C) eingehalten wird. Das zu behandelnde Gut muß mindestens auf die Maschengröße 150 zerkleinert werden; bei Einhaltung dieser Bedingungen werden Proben jeder Konzentration glatt reduziert. Eine Vorbehandlung der Proben mit Salzsäure, wobei keine Zinndioxydverluste auftreten, begünstigt die Reduktion. Wesentlich für das Gelingen der Reduktion ist die Verwendung von völlig sauerstoff- und wasserfreiem Wasserstoff sowie Fernhalten des Luftsauerstoffs während der Abkühlung bei dem Nachwaschen mit Stickstoff oder Kohlendioxyd. W. M. Hartmann.

Antimon. Bei der Bestimmung von Antimon in bleireichen Legierungen nach W. H. Low[2]) durch Aufschluß mit konz. Schwefelsäure soll das zurückbleibende Bleisulfat bisweilen etwas Antimon zurückhalten, das so bei der Titration nicht erfaßt wird. K. Stanford und D. C. M. Adamson[3]) schließen deshalb diese Legierungen durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat im Porzellantiegel auf.

1 *g* Substanz wird in einem etwa 5 *cm* breiten Porzellantiegel innig mit 5 *g* Kaliumbisulfat gemischt und dann langsam angewärmt. Die anfangs lebhaft einsetzende Reaktion ist von Spratzen begleitet; bei sorgfältigem Arbeiten kann man aber bei offenem Tiegel aufschließen. Bei Steigerung der Temperatur tritt bei Anwesenheit von Antimon allein eine gleichmäßige klare Schmelze ein, bei Legierungen ist sie weiß und undurchsichtig. Die Teilchengröße der Legierung hat wenig Einfluß auf die Schnelligkeit des Aufschlusses. Nach dessen Beendigung läßt man abkühlen und bringt den Tiegel in ein 400 *ccm*-Becherglas, das 200 *ccm* Wasser, 30 *ccm* konz. Schwefelsäure und 10 *ccm* konz. Salzsäure enthält. Nach Ablösung der Schmelze nimmt man den Tiegel heraus, kocht die Lösung einige Minuten, kühlt auf 5—10° C ab und titriert mit Kaliumpermanganatlösung, die auf Natriumoxalat eingestellt ist. Beim Endpunkt bleibt die Rotfärbung etwa 30 Sek. bestehen, beim Verdünnen der zu titrierenden Lösung auf 350 *ccm* aber 3—4 Min.

Man sollte annehmen, daß beim Kochen der salzsäurehaltigen Schmelzaufschlußlösung das etwa vorhandene Arsen teilweise oder ganz als AsIII-chlorid wegginge. Versuche der Verfasser ergaben aber, daß keinerlei Arsenverluste bei der vorbereitenden Operation stattfinden, weshalb bei obiger Methode der Permanganatverbrauch eine Verminderung entsprechend dem gesondert bestimmten Arsen erfahren muß. Zinn beeinflußt die Bestimmung des Antimons nicht, macht aber den Schmelz-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 736 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1742 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **57**, 565 (1918). — [3]) Analyst **62**, 23 (1937).

aufschluß zähflüssig. Mehr als 0,5 *g* Zinn in der Einwage erfordert eine Vermehrung des Kaliumbisulfats auf 10 *g* bei 1 *g* Einwage. Solche stark zinnhaltigen Legierungen schließt man aber besser nach Low auf.

R. G. Robinson[1]) benutzt eine geringe Abänderung der Lowschen Methode, um das Antimon in bleireichen Legierungen zu bestimmen. 1 *g* der Probe wird in einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben durch Erhitzen mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und 5 *g* wasserfreiem Natriumsulfat aufgeschlossen. Nach kräftigem Kochen ist der Aufschluß meistens in wenigen Minuten beendet. Nach dem Abkühlen setzt man 30 *ccm* Wasser nebst 20 *ccm* Salzsäure zu, erwärmt gelinde bis zur Lösung der Natriumsalze, worauf 30 Sek. gekocht wird. Nach Zusatz von 80 *ccm* Wasser wird auf 20° C abgekühlt und mit Permanganat titriert.

Hier tritt auch keine Adsorption von Antimon durch das Bleisulfat ein, es wird aber etwas Permanganat mehr verbraucht, als dem anwesenden Antimon entspricht. Dieser Mehrverbrauch kann bis zu 0,10% Antimon ausmachen; man erhält aber richtige Resultate, wenn die Permanganatlösung mit synthetischen Legierungen eingestellt wird.

Die Löslichkeit der verschiedenen Antimonoxyde in Salpetersäure ist von M. B. Rane, K. Kondaiah und M. K. Ratnam[2]) näher untersucht worden. AntimonIV- und -V-oxyd sind in stärkerer als 6 n-Salpetersäure praktisch unlöslich, AntimonIII-oxyd löst sich nur in Spuren. Das bei 120 oder 160° C getrocknete AntimonV-oxyd löst sich in stärkerer als 8 n-Salpetersäure nicht mehr. Daraus folgt, daß sich Antimon (zusammen mit Zinn) durch mehrfache Behandlung mit konz. Salpetersäure für qualitative Zwecke von anderen unlöslichen Oxyden trennen läßt. W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Haas.

Organische Mikrochemie. Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen. F. Rappaport, I. Reifer und H. Weinmann[3]) verwenden Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von mehrwertigen Alkoholen neben reduzierenden Aldosen (Monosacchariden); sie bestimmen außerdem Perjodat und Jodat nebeneinander. Diesen Verfahren liegt die maßanalytische Bestimmung mehrwertiger Alkohole von L. Malaprade[4]) zugrunde. Diese besteht im wesentlichen darin, daß man auf den Alkohol saure Perjodatlösung einwirken läßt und den Überschuß an unverbrauchtem Perjodat nach einiger Zeit dadurch ermittelt, daß man saure Jodkaliumlösung zusetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Hierbei werden die Alkohole

[1]) Analyst **62**, 191 (1937). — [2]) Journ. Indian Chem. Soc. **13**, 544 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1201 (1937). — [3]) Mikrochim. Acta **1**, 290 (1937). [4]) Compt. rend. **186**, 382 (1928); vgl. diese Ztschrft. **97**, 216 (1934); Bull. Soc. chim. de France (4) **43**, 683 (1928).

durch Perjodat unter Bildung von Jodat oxydiert. Die entstandene Jodsäure wirkt auf die Alkohole nicht mehr oxydierend. Nach der ursprünglichen Vorschrift von Malaprade ist es jedoch nicht zu umgehen, daß man sowohl das überschüssige Perjodat als auch das präformierte und das durch Reduktion entstandene Jodat titrieren muß nach den Gleichungen

$$JO_4' + 7\,J' + 8\,H^{\cdot} = 4\,J_2 + 4\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$
$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II).$$

1. Rappaport und Mitarbeiter entwickeln nun zunächst eine Methode, mittels der man nur das Perjodat, nicht aber auch das unwirksame Jodat in einem Perjodat-Jodatgemisch erfaßt. Wird die neutrale Lösung des Perjodats mit Acetat-Essigsäurepuffer oder Phosphat-Phosphorsäurepuffer auf einen p_H-Wert von 4,4—7 gebracht, so wird das Perjodat quantitativ und auch in Gegenwart eines großen Überschusses an Jodat oder Bromat sofort zu Jodat reduziert. — Reagenzien: 1. Magnesiumsulfatlösung (15%ig). 2. Verdünnte Schwefelsäure. 3. Verdünnte Kalilauge. 4. Pufferlösung: 0.5 *ccm* konz. Schwefelsäure + 10 *g* Natriumacetat, in destilliertem Wasser zu 100 *ccm* gelöst. 5. Kaliumjodid, fest. 6. Stärkelösung. 7. 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung. — Ausführung: Das Perjodat-Jodatgemisch wird zuerst dadurch neutralisiert, daß man eine genau abgemessene Menge davon mit 3 Tropfen (1) versetzt. Liegt eine alkalische Lösung vor, so fällt Magnesiumhydroxyd aus, das durch Eintropfen von (2) eben zur Auflösung gebracht wird. War die Lösung sauer, so wird (3) bis zur beginnenden Trübung hinzugetropft. Die neutrale Lösung wird mit 5 *ccm* (4) verrührt und mit 1 Körnchen (5) versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird mit (7) unter Zusatz von (6) auf Farblos titriert: Der Verbrauch sei a *ccm*. Berechnung: $a \times 1{,}15 = mg$ Kaliumperjodat. Nun wird die abtitrierte Lösung stark angesäuert und neuerlich mit (7) titriert. Hierzu werden b *ccm* verbraucht. Berechnung: $(b - 3a) \times 0{,}3567 = mg$ Kaliumjodat.

2. Die Bestimmung von Traubenzucker beruht darauf, daß die Zuckerlösung in saurem oder alkalischem Medium mit Perjodat im Wasserbad oxydiert wird: hierbei wird das Perjodat zu Jodat reduziert. Man bestimmt das überschüssige Perjodat nach dem Erkalten jodometrisch: $JO_4' + 2\,J' + 2\,H^{\cdot} = JO_3' + J_2 + H_2O$. — Reagenzien: 1. Ungefähr 0,1%ige Kaliumperjodatlösung, durch Lösen auf dem heißen Wasserbad hergestellt. 2. Schwefelsäure (5%ig). 3. n-Lösung von wasserfreiem, reinstem Kaliumcarbonat. 4. 12%ige Lösung von Dikaliumphosphat. 5. Puffergemisch für die Bestimmung in alkalischer Lösung: 3 *g* Dikalium- und 2 *g* Monokaliumphosphat werden in Wasser gelöst; die Lösung wird auf 100 *ccm* aufgefüllt. 6. Reinstes Kaliumjodid. 7. Stärkelösung (0,25%ig). — Ausführung: a) In saurer Lösung: Genau gemessene und wechselnde Mengen einer Zuckerlösung (etwa 150 *mg/l*) werden in Hagedorn-Jensen-Probiergläser einpipettiert. Man gibt dazu — sowie in 3 weitere Probiergläser für Blindwerte — je 10 *ccm* Perjodatlösung, bestehend aus 8 *ccm* (1) und 2 *ccm* (2). Dann werden die Proben 20 Min. im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man zu jeder Probe der Reihe nach 4 *ccm* (4), mischt gut durch, ver-

setzt mit 1 Körnchen (6), mischt wieder, titriert mit 0,005 n-Thiosulfatlösung auf Strohgelb und nach Zusatz einiger Tropfen (7) auf Farblos. — b) In alkalischer Lösung: In die Probiergläser mit einpipettierten Zuckerlösungen und außerdem in 3 weitere für die Blindwertbestimmung werden je 8 *ccm* des neutralen Perjodats und nachher je 2,5 *ccm* (3) gegeben. Dann werden die Proben auf $^1/_2$ Stde. in ein Wasserbad von 50° gebracht. Nach dem Abkühlen wird jedes Röhrchen mit je 2 *ccm* (2) und (5) versetzt. Man mischt gut durch, trägt ein Körnchen (6) ein und titriert wie oben mit 0,005 n-Thiosulfatlösung[1]). Die nach (a) und (b) erhaltenen Werte stimmen mit den nach A. Fujita und D. Iwatake[2]) erhaltenen gut überein. Berechnung für (a): (Thiosulfat $_{\text{Leerwert}}$)[3])-(Thiosulfatverbrauch $_{\text{Vollwert}}$)[4]) $\times 90 = mg\%$ Zucker; für (b): (L − V) $\times$ Faktor $= mg\%$ Zucker. In saurer Lösung steigt der Faktor kontinuierlich mit zunehmendem Zuckergehalt und ist aus einem Diagramm im Original abzulesen.

3. Die Bestimmung von Mannit (Sorbit usw.) kann in saurer oder alkalischer Lösung nach der Perjodatmethode ausgeführt werden. Reagenzien und Arbeitsgang sind mit folgenden Abänderungen dieselben wie unter (2): Sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung wird die Mannitlösung 15—20 Min. im kochenden Wasserbad oxydiert. Der Faktor ist konstant und beträgt für 0,005 n-Thiosulfatlösung 0,094. Berechnung: *mg* Mannit = (L — V) $\times$ 0,094.

Die Bestimmung von Traubenzucker und Mannit nebeneinander beruht darauf, daß mit Kaliumferricyanid nur der Traubenzucker, mit Perjodat dagegen die Summe von Traubenzucker und Mannit erfaßt wird. Wird von der mit Perjodat ermittelten Summe der dem Traubenzuckergehalt entsprechende Verbrauch an 0,005 n-Thiosulfatlösung in Kubikzentimetern subtrahiert und mit 0,094 multipliziert, so erhält man die Mannitmenge in Milligramm. — Die Reagenzien entsprechen denen bei Traubenzucker. — Ausführung: Der Traubenzuckergehalt künstlich hergestellter Gemische von Traubenzucker- und Mannitlösung wird nach Fujita und Iwatake bestimmt. In entsprechenden Parallelproben wird die Summe Traubenzucker + Mannit mittels der Perjodatmethode ermittelt: In Hagedorn-Jensen-Probiergläser pipettiert man 1 bzw. 2 *ccm* Zuckerlösung und 1 bzw. 2, 3, 4, 5 *ccm* Mannitlösung bekannter Konzentration. Die Proben, zusätzlich dreier Blindwerte, werden mit 5 *ccm* der neutralen Perjodatlösung versetzt und mit 2 *ccm* (2) angesäuert. Dann werden die Proben 20 Min. im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Lösungen der Reihe nach mit 4 *ccm* (4) versetzt, gut durchgemischt, mit 1 Körnchen (6) verrührt und mit 0,005 n Thiosulfatlösung nach Zusatz von (7) auf Farblos titriert. Berechnung: Der nach Fujita und Iwatake er-

[1]) An Stelle von n-Kaliumcarbonatlösung kann auch n-Natronlauge verwendet werden. Die Lösung wird mit 1 *ccm* n-Natronlauge alkalisch gemacht, nach dem Kochen mit 0,8 *ccm* (2) neutralisiert und mit 2 *ccm* (5) gepuffert. — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 444 (1933). — [3]) Weiterhin mit „L" abgekürzt. — [4]) Weiterhin mit „V" abgekürzt.

mittelte Thiosulfatverbrauch für $(L - V) \times 0{,}174$ ergibt die Traubenzuckermenge in Milligramm. Aus dem nach der Perjodatmethode gefundenen Thiosulfatverbrauch für $(L - V)$ wird der Mannitgehalt wie folgt berechnet: Der Faktor für Mannit (Sorbit usw.) beträgt für alle Konzentrationen gleichmäßig 0,094 je *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung. Die Umrechnungszahl für Traubenzucker liegt unter den Versuchsbedingungen zwischen 0,09 und 0,097. Um festzustellen, wieviel von der verbrauchten Thiosulfatlösung auf die im Probematerial vorhandene Traubenzuckermenge entfällt, muß aus dem Diagramm (im Original) der Faktor abgelesen werden, welcher der nach Fujita und Iwatake ermittelten Traubenzuckermenge entspricht. $\frac{\text{Traubenzuckermenge in } mg}{\text{Faktor laut Diagramm}} = ccm$ Thiosulfatlösung, die von der Traubenzuckermenge verbraucht worden sind. Auf diese Weise wird also ermittelt, wieviel von der nach der Perjodatmethode verbrauchten Thiosulfatmenge subtrahiert werden muß, um den Titrationswert in Kubikzentimetern 0,005 n-Thiosulfatlösung zu erhalten, der dem Mannit (Sorbit usw.) entspricht. Diese Differenz, multipliziert mit 0,094, ergibt den Gehalt der Probe an Mannit.

4. Die Bestimmung von Galactose ist nach Prinzip und Arbeitsweise identisch mit der des Traubenzuckers. Die Galactose ist in saurer Lösung zu bestimmen, wobei Proben und Leerwerte auf 20 Min. ins kochende Wasserbad zu stellen sind. Berechnung: $(L - V) \times 0{,}094 = mg$ Galactose.

5. Galactose läßt sich neben Sorbit oder Mannit genau so bestimmen, wie Traubenzucker neben diesen höheren Alkoholen. Die Summe von Galactose — Sorbit (Mannit) wird nach der Perjodatmethode bestimmt, während die Galactose in einer Parallelprobe nach H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[1]) ermittelt wird. Berechnung: Die Differenz der von der Tabelle nach Hagedorn-Jensen abgelesenen Zuckerwerte der Leerwert- und Vollwertbestimmung ergibt die Glucose in Milligramm; *mg* Galactose = (*mg* Glucose) $\times 0{,}8$. — Die nach der Perjodatmethode verbrauchten Kubikzentimeter $(L - V) \times 0{,}94$ ergeben die Anzahl *mg* [Sorbit (oder Mannit) — Galactose]: *mg* Sorbit (Mannit) = *mg* [Sorbit (oder Mannit) + Galactose] — *mg* Galactose.

Die Mikrobestimmung der Fructose in Gegenwart von Glucose nach S. M. Strepkov[2]) beruht darauf, daß Fructose bei 60° während $2^1/_2$ Stdn. durch eine alkalische, dinatriumphosphathaltige Kaliumferricyanidlösung vollständig oxydiert, Glucose dagegen nicht angegriffen wird. Das gebildete Ferrocyanid wird jodometrisch bestimmt. — Reagenzien: 1. 0,005 n-Lösung von Kaliumferricyanid (1,65 *g* Kaliumferricyanid — 80 *g* Dinatriumphosphat zum Liter). 2. 0,005 n-Lösung von Jod in Jodkalium. 3. 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung. 4. 1%ige, mit Kochsalz gesättigte Stärkelösung. — Ausführung: 1 *ccm* Zuckerlösung, das nicht mehr als 0,5 *mg* Glucose enthält, wird mit einer Mikropipette

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **68**, 318 (1926). — [2]) Biochem. Ztschrft. **287**, 33 (1936).

in ein Reagensglas gebracht und mit 2 *ccm* (1) versetzt. Das Gläschen wird verschlossen in ein auf 61—62° erwärmtes Wasserbad gestellt und $2^1/_2$ Stdn. auf genau 60° gehalten. Dann wird das Reagensglas abgekühlt, sein Inhalt mit 10%iger Essigsäure angesäuert und aus einer Mikrobürette mit 2,00 *ccm* (2) versetzt. Nach Umschütteln titriert man mit (3) aus einer anderen Mikrobürette zurück. Ebenso wird gleichzeitig eine Blindbestimmung ausgeführt. Die Berechnung erfolgt nach der empirischen Formel[1]) $y = \frac{x - 0{,}28}{0{,}9}$.

Derselbe Verfasser[2]) beschreibt auch eine Mikrobestimmung des Inulins. Nach seinen Untersuchungen setzt sich das Phosphormolybdänsäure-Reagens von O. Folin und H. Wu[3]) nicht mit Maltose, Dextrin, Gummi arabicum, Arabinose und Pektinstoffen um, wohl aber mit Saccharose, Raffinose und Inulin. Letzteres kann demnach neben anderen wasserlöslichen, aber alkoholunlöslichen Kohlenhydraten bestimmt werden. Die Methode beruht darauf, daß Inulin beim Erhitzen mit dem Folin-Wu-Reagens eine Blaufärbung gibt, die durch Kaliumpermanganatlösung in der Kälte entfärbt wird. — Reagenzien: 1. Phosphormolybdänsäure-Reagens nach Folin-Wu. 2. 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung, die durch Verdünnen einer 0,1 n-Lösung täglich frisch bereitet und mit 0,01 n-Oxalsäurelösung gestellt wird. — Ausführung: Die Probe (1,0 *g*) wird nach Extraktion der alkohollöslichen Kohlenhydrate dreimal mit insgesamt 20—25 *ccm* Wasser bei 40—45° extrahiert. Die Flüssigkeit wird mit Bleiacetat- und Dinatriumphosphatlösung geklärt, filtriert und auf 100 *ccm* aufgefüllt. 2 *ccm* des Filtrates werden in einem Reagensglas mit 2 *ccm* (1) vermischt und im siedenden Wasserbad $1^1/_2$ Stdn. lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit (2) aus einer Mikrobürette auf schwach Rosa titriert. Ein Permanganat-Überschuß verschwindet allmählich infolge der Weiteroxydation der Spaltprodukte des Inulins. 1 *ccm* (2) entspricht 0,545 *mg* Inulin.

In der mikrocolorimetrischen Methode zur Bestimmung des Toluols von W. P. Yant, S. J. Pearce und H. H. Schrenk[4]) wird das flüssig oder dampfförmig vorliegende Toluol mit rauchender Salpetersäure nitriert, die Lösung verdünnt, neutralisiert und mit 10 *ccm* Butanon extrahiert. Auf Zusatz von 1,5 *ccm* 50%iger Kalilauge zum Auszug entsteht eine rötlichblaue Färbung, deren Stärke der Menge des nitrierten Toluols proportional ist. Als Vergleichslösungen dienen empirisch hergestellte Lösungen von bekanntem Toluolgehalt. Ein Apparat zur Herstellung des erforderlichen Dampf-Luftgemisches und die Nitriervorrichtung werden ausführlich beschrieben und abgebildet. Eine eingehende Schilderung des Analysenganges ist im Original zu finden. Benzol, Äthylbenzol, Chlorbenzol und Xylol liefern eine ähnliche Färbung wie Toluol. Die von den 3 letzteren Substanzen hervorgerufene Färbung

[1]) y = Fructosegehalt *ccm* Zuckerlösungsgemisch; x = Verbrauch an (3) in *ccm*. — [2]) Biochem. Ztschrft. **288**, 301 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **66**, 208 (1925). — [4]) U. S. Dept. Interior, Bur. of Mines Rep. Invest. Nr. 3323 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3840 (1937).

ist viel schwächer, außerdem rötlicher als die durch Toluol erzeugte. Ist auch Benzol vorhanden, so ist es nach H. H. Schrenk, S. J. Pearce und W. P. Yant[1]) zu ermitteln. Die Bestimmung wird genauer, wenn man die Konzentration des Benzols feststellt und $^1/_8$ dieser Menge für Toluol abzieht; denn bei der Toluolbestimmung sind 8 Teile Benzoldampf einem Teil Toluol äquivalent. Die Genauigkeit der Toluolbestimmung beträgt bei Mengen von 0,05—0,25 *mg* Toluol etwa 10%.

P. Haas.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Fetten. Versuche über die Erkennung von Cruciferenölen in Speiseölen hat J. Großfeld[2]) angestellt. Zur Prüfung auf Erucasäure bzw. auf Cruciferenöle in Speiseölen wird folgende Arbeitsvorschrift empfohlen: Etwa 500 *mg* Speiseöl sowie 0,6 *ccm* geschmolzene Laurinsäure werden in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 10 *ccm* alkoholischer Kalilauge (40 *ccm* Kalilauge [D 1,5] + 40 *ccm* Wasser mit 96%igem Alkohol auf 1 *l* aufgefüllt) am Rückflußkühler 10 Min. in leichtem Sieden gehalten, indem man vorher etwas Bimssteingrieß zusetzt. Zu der erhaltenen Seifenlösung gibt man dann nach dem Erkalten 50 *ccm* Bleiacetatlösung (50 *g* kryst. Bleiacetat + 5 *ccm* 96%ige Essigsäure mit Alkohol von 80 Vol.-% auf 1 *l* aufgefüllt), 2,5 *ccm* 95%ige Essigsäure und 10 *ccm* Wasser zu. Zur Lösung des Bleiniederschlages erhitzt man am Rückflußkühler, läßt auf Zimmertemperatur erkalten, schüttelt gut und läßt dann unter öfterem Schütteln 2—3 Tage bei 19—21° stehen. Hierauf filtriert man durch einen Glasfiltertiegel und wäscht mit etwa 10—15 *ccm* Alkohol von 70 Vol.-% aus, indem man zuletzt scharf absaugt. Den Tiegel bringt man mit dem Boden nach oben in eine Extraktionsröhre (35 *mm* lichte Weite) und extrahiert den Tiegel mit 20 *ccm* einer Mischung von gleichen Raumteilen 96%igem Alkohol und 96%iger Essigsäure unter Kochen. Noch warm gießt man die Lösung der Bleisalze unter Nachspülen mit 10 *ccm* Alkohol-Essigsäuremischung in einen 400 *ccm*-Kolben und ermittelt den Jodverbrauch nach B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann[3]). Man verfährt so, daß man genau 20 *ccm* alkoholische 0,2 n-Jodlösung zusetzt und unter Verdünnung mit 200 *ccm* Wasser wäscht. Hierauf titriert man in üblicher Weise den Jodüberschuß mittels 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Zur Messung der vorgelegten Jodmenge werden 30 *ccm* der Alkohol-Essigsäuremischung mit 20 *ccm* Jodlösung versetzt und gegen Thiosulfat titriert. Die Differenz zwischen diesem Jodverbrauch und dem der ersten Titration ergibt den Jodverbrauch der festen Fettsäuren in Kubikzentimetern 0,1 n-Thiosulfat-Lösung. Der Verfasser fand zwischen dem

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 123 (1938). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 409 (1937). — [3]) Vgl. auch diese Ztschrft. **72**, 65, 185 (1927).

Titrationswert (x) und der eingewogenen Erucasäuremenge (y) folgende Beziehung: $y = 52{,}1\ x - 0{,}9\ x^2 - 217{,}2$. Nach dieser Gleichung ist die Erucasäure bis auf ± 11 *mg* bzw. $\pm 2{,}2\%$ bestimmbar. Zur Berechnung der Erucasäure aus dem Titrationswert hat der Verfasser folgende Tabelle ausgearbeitet:

Berechnung der Erucasäure aus dem Titrationswert.
Erucasäure in Milligramm.

Titrationswert	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
4,0	—	—	—	—	—	—	3	8	12	16
5,0	21	25	29	33	38	42	46	50	54	59
6,0	63	67	71	75	79	83	87	91	95	99
7,0	103	107	111	115	119	123	127	131	135	139
8,0	142	146	149	153	157	160	164	168	172	175
9,0	179	182	186	189	193	196	200	203	207	210
10,0	214	217	220	224	227	230	234	237	240	244
11,0	247	250	253	256	259	262	266	269	272	275
12,0	278	281	284	287	290	293	297	300	303	306
13,0	308	311	314	316	319	322	325	327	330	333
14,0	336	338	341	344	346	349	351	354	357	359
15,0	362	364	367	369	371	374	376	379	381	383

Der Verfasser schlägt vor, den Titrationswert als Kennzahl unter dem Namen „Erucasäurezahl" zu verwenden. Acht Speiseöle des Handels wiesen Erucasäurezahlen von 3,8—4,9 auf. Erucasäurezahlen unter 5,0 deuten nach Ansicht des Verfassers nicht mehr auf Erucasäure bzw. Cruciferenöle. Rüböl besitzt die Erucasäurezahl 12.

R. Strohecker.

Untersuchung von Mehl, Getreide, Backwaren und Stärkeprodukten. Eine verbesserte Exsiccatorform zur Mehlveraschung beschreibt W. Kranz[1]). Der Exsiccator besitzt eine selbsttätige Luftregulierung; er ist in Abb. 61 wiedergegeben.

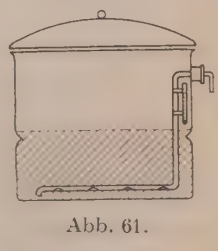


Abb. 61.

E. Berliner und W. Kranz[2]) teilen 6 elektro-photometrische Schnellmethoden mit, die teilweise Mikromethoden sind. Sie sollen zur Verbesserung der Mühlenbetriebskontrolle hinsichtlich Genauigkeit und Schnelligkeit beitragen. 1. Über die Kleber-Schnellprüfung haben die Verfasser schon früher berichtet. Sie beruht auf einer elektrophotometrischen Trübungsmessung. 2. Die Maltosebestimmung wird gleichfalls elektrophotometrisch durchgeführt. 3. Weiterhin beschreiben die Verfasser eine colorimetrische Phosphorschnellbestimmung

[1]) Mühlenlaboratorium **7**, 1 (1937). — [2]) Mühlenlaboratorium **7**, 89 (1937).

in Weizen- und Roggenmehl. Angewendet wird 0,1 *g* Substanz. In deren Asche bestimmt man den Molybdänblaugehalt im Elektrophotometer. Mittels empirisch ermittelter Weizenmehl- und Roggenmehl-Eichkurven kann man dann aus dem Phosphorgehalt den Aschengehalt ablesen, wobei die Annahme gemacht ist, daß der Phosphorgehalt der Weizenmehl- und Roggenmehlasche konstant ist. 4. Auch die Stärkebestimmung in Kleie und Futtermehlen führen die Verfasser colorimetrisch durch. 0,100 *g* zerkleinerte und gut gemischte Substanz wird in Chlorcalciumlösung kurz aufgekocht; man säuert an, filtriert durch ein Faltenfilter bestimmter Porengröße und mißt das erhaltene klare Filtrat nach starker Verdünnung und nach Zusatz von Jodjodkaliumlösung im Photometer. 5. Zur colorimetrischen Schnellbestimmung des Bromatgehaltes von Mehlen stellen die Verfasser mit Hilfe des Rotationsthermostaten einen Mehlauszug her, der nach einer vorhergehenden Enteiweißung völlig klar vorliegt. Nach Zugabe von Jodzinkstärkelösung säuert man an, verdünnt stark und mißt die Farbtiefe im Elektrophotometer. Eine Eichkurve gibt direkt die Anzahl Gramm Bromat je 100 *kg* Mehl an. 6. Als Schnellfettbestimmung empfehlen die Verfasser eine colorimetrische Phytosterinbestimmung. Hierzu werden 2 *g* Mehl im Rotationsthermostaten 15 Min. extrahiert. Dann wird schnell filtriert. Zum Filtrat gibt man Essigsäureanhydrid sowie einige Tropfen konz. Schwefelsäure. Man läßt 15 Min. im Dunkeln stehen und mißt dann im Elektrophotometer. Der Fettgehalt wird unmittelbar aus einer Umrechnungskurve abgelesen.

Über eine neue Meßmethode zur Ermittlung der Backfähigkeit von Weizensorten berichten A. Fornet und F. Ihlow[1]). Die Verfasser haben umfassende Versuche angestellt, um vom Weizenkorn auf die Backfähigkeit von Mehlen zu schließen. Sie konnten zeigen, daß sich die kombinierte physikalisch-biologische, die fornetographische Methode auch zur Feststellung der inneren Eigenschaften von Korn gut eignet. Die Qualitätsmessungen an Schrot haben gegenüber den Messungen an Mehlen gewisse Vorteile. Die Untersuchungen sind zunächst an Weizen durchgeführt. Roggenversuche sollen folgen.

Beiträge zur Strukturforschung von Weizen- und Roggenteigen hat C. W. Brabender[2]) geliefert. Während die Struktureigenschaften des Weizenteiges in allen Einzelheiten durch die Untersuchungen im Extensograph erfaßbar sind, liegen beim Roggenteig andere Verhältnisse vor. Der Verfasser beschreibt nunmehr einen neuen Apparat, den Amylograph, der das Verhalten des Roggenmehles während des Ausbackens zu beobachten gestattet. Der Apparat besteht aus einem Gefäß, das die Roggenmehlsuspension enthält, und um das eine elektrische Heizung derart gelegt ist, daß das Gefäß drehbar ist und die Wärme nur durch Strahlung übertragen wird. Ein Synchron-Motor setzt das Gefäß in gleichmäßige Drehung. Fingerförmige Stifte am Boden sorgen für gute Durchmischung. Von oben her ragen gleichfalls Stifte in das Gefäß. Bei der Rotation werden diese Stifte von der Suspension mitgenommen,

[1]) Mühlenlaboratorium **7**, 32, 49 (1937). — [2]) Mühlenlaboratorium **7**, 121 (1937).

wodurch die Achse, an der sie aufgehängt sind, mitgedreht wird. Diese Drehung wird jedoch durch ein Federsystem gehemmt, so daß je nach der Viscosität des Teiges die Achse einen mehr oder weniger großen Drehwinkel beschreibt, der durch eine Schreibvorrichtung auf einem Diagrammblatt den entsprechenden Viscositätswert registriert. An Diagrammblättern erläutert der Verfasser einige Fälle.

Über Weizensorten und Methoden zur Feststellung ihrer Qualität hinsichtlich ihres Verarbeitungswertes zu Mehl und Brot berichtet K. Mohs[1]). Die kanadischen Weizensorten sind Standardtypen. In Europa sind durch ihre Einkreuzung Zuchtstämme bester Qualität entstanden. Zur Qualitätsbestimmung werden herangezogen Klebermenge und -qualität entsprechend der Quellzahl und der Testzahl. Zur eingehenderen Klassifizierung dienen Teigausbeute, Backzahl, Erweichungsgrad und Maltosezahl. Als Merkmale für Korneigenschaften dienen das Hektolitergewicht, die Siebsortierung, Kornausbildung, Wassergehalt, Besatz, Auswuchsgehalt, Brand und Geruch.

Gleichfalls mit Methoden zur Bestimmung der Backfähigkeit des Getreides hat sich J. Vermeylen[2]) befaßt. Unter den Begriff der Backfähigkeit fällt das Brotvolumen, die Beschaffenheit der Kruste und Krume, die Frischerhaltung, die Teigausbeute und die Teigentwicklung. Der Backversuch stellt die direkte Methode zur Bestimmung der Backfähigkeit dar. Zu den chemischen Methoden zählen die Bestimmung des Klebers, des Zuckergehalts und der diastatischen Kraft. Von den indirekten Methoden gibt Verfasser der Bestimmung mittels des Apparates von Brabender und Varmi den Vorzug.

Einen Vergleich zwischen verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Backfähigkeit von Getreide hat E. Miège[3]) gezogen. Gemessen wurde die Backfähigkeit mit Hilfe des Extensimeters, des Komparators und mit Hilfe des Backversuchs. Danach sind die Ergebnisse in absoluten Werten nicht vergleichbar. Bei bestimmten Sorten läßt die Schnelligkeit der Ergebnisse eine Klassifizierung zu.

Zur Schrot-Qualitätsbewertung des Getreides und der daraus zu ermahlenden Mehle nimmt A. Fornet[4]) nochmals Stellung. Der Verfasser weist darauf hin, daß das Schrot als Mittelglied zwischen Korn und Mehl das gegebene Produkt sei, um das Getreide und die daraus zu ermahlenden Mehle zu bewerten. Der Verfasser gibt eine Methode zur Herstellung von Standardschrot an. Hierzu wird die Probe schonend bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur über Nacht getrocknet. Dann wird auf einer Elektromühle (Bauart Armin Kühn) bei nicht zu feiner Einstellung vermahlen und das erhaltene Produkt durch Gaze 000 gesiebt. Der Rückstand wird in der etwas feiner eingestellten

[1]) Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Schéveningue C. R. **5**, II, 107 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 462 (1938). — [2]) Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Schéveningue C. R. **5**, II, 94 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 462 (1938). — [3]) Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Schéveningue C. R. **5**, II, 169 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 462 (1938). — [4]) Mühlenlaboratorium **8**, 6 (1938).

Mühle vermahlen; man fährt so fort, bis kein Rückstand verbleibt. Das Standardschrot wird zur Ermittlung der Korn- und Mehlqualität 1. pekarisiert, 2. durch ein Etagensieb in seine Kleie- und Mehlanteile zerlegt, 3. im Einteigprüfer und 4. im Fornetograph untersucht.

Eine Untersuchung der Kleberproteinfraktionierung aus Natriumsalicylatlösung hat R. H. Harris[1]) vorgenommen. Der Durumweizenkleber wurde in folgender Weise fraktioniert: Aus 10 verschiedenen Mehlen wurde der Kleber mit einer 0,1%igen Natriumphosphatlösung ($p_H \approx 6{,}8$) ausgewaschen. Die verschiedenen Kleber wurden in 10%iger Natriumsalicylatlösung verteilt und mit Magnesiumsulfatlösungen von unterschiedlicher Konzentration fraktioniert gefällt. Dabei ergab sich, daß die Fruchtklebermenge und die von 3 *ccm* gesättigter Magnesiumsulfatlösung gefällte Proteinmenge in positiver Beziehung zum Gebäckvolumen steht. Die anderen Magnesiumsulfatkonzentrationen lieferten keinen Anhaltspunkt für einen Zusammenhang zwischen Gebäckvolumen oder Kleberqualität und der Ausfällung.

Eine rationelle Zuckerbestimmungsmethode in Korn, Mehl und Teig empfehlen W. Iwanowski und C. Grabowska[2]). Die Verfasser verwenden zur Extraktion des Zuckers (Maltose und Glucose) eine Lösung von 75% einer 0,15 n-Sodalösung und 25% einer 0,15 n-Natriumbicarbonatlösung unter Zusatz einiger Tropfen Chloroform. Diese Lösung hat den Vorteil, daß sie weder Stärke, Eiweiß und sonstige wasserunlösliche Anteile der Trockensubstanz auflöst, noch Glucose und Maltose angreift. Die Tätigkeit der Enzyme und Kleinlebewesen wird durch sie gehemmt.

Über die Stärkebestimmung nach der Methode von Merker berichtet W. Dorfman[3]). Der Verfasser hat die Merkersche Methode dahin modifiziert, daß er 0,5—0,7 *g* Mehl statt 3 *g* und 10—15 *ccm* Glycerinextrakt an Stelle von 9 Tropfen verwendet, wodurch die Methode auf 1 Stde. abgekürzt wird.

Eine neue Phosphorsäurebestimmung in Stärkeprodukten beschreibt G. Steinhoff[4]). Arbeitsvorschrift: Man erhitzt 1 *g* Substanz mit 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,14) und 100 *ccm* Kaliumpermanganatlösung (5%ig) und hält 5 Min. im Sieden. Darauf entfernt man den Permanganatüberschuß mittels 3%igen Wasserstoffsuperoxyds (etwa 25 *ccm*). Zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxydüberschusses wird weitere 5 Min. gekocht. Man fällt jetzt die Phosphorsäure durch Zusatz von 50 *ccm* Ammoniummolybdatlösung (15 *g* Ammoniummolybdat in 65 *ccm* Wasser + 40 *g* Ammoniumnitrat in 135 *ccm* Salpetersäure [D 1,145]). Nach 2stündigem Stehen filtriert man durch ein Filterstäbchen oder einen Glasfiltertiegel, wäscht bis zur neutralen Reaktion mit 15%iger Natriumsulfatlösung aus und bringt dann den Niederschlag durch 10 *ccm* heißes 1%iges Ammoniak in Lösung. Nunmehr

[1]) Cereal Chemistry **14**, 695 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 454 (1938). — [2]) Roczniki Chem. **17**, 398 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1029 (1938). — [3]) Branntwein-Ind. (russ.) **14**, 25 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3684 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 39 (1938).

fügt man 25 *ccm* gegen Phenolphthalein neutralisierter Formalinlösung hinzu und titriert mit 0.1 n-Lauge bis zum Phenolphthaleinumschlag. 1 *ccm* 0.1 n-Lauge entspricht 0,0002474 *g* P_2O_5. — Der Verfasser konnte weiterhin zeigen, daß der Gehalt an freier Phosphorsäure einen Maßstab für die Kaltwasserlöslichkeit von Kartoffelstärkeprodukten darstellt.

Eine Untersuchung über die Eigenschaften der löslichen Stärke mit einer empfehlenswerten Nachbehandlung zur Bestimmung ihrer Eignung in der Ermittlung der diastatischen Kraft nach Lintner teilen S. R. Snider und D. A. Coleman[1]) mit. Zur Bestimmung der diastatischen Kraft nach Lintner verlangt man von der löslichen Stärke niedrige Asche, gute Löslichkeit, alkalische Reaktion gegen Methylorange, saure Reaktion gegen Rosolsäure, neutrale Reaktion gegen Bromkresolgrün im Idealfall. Die reduzierenden Substanzen sollen nicht über 1% betragen. Verfahren zu ihrer Bestimmung: Mittels Bürette wird in 10 Reagensrohre Stärkelösung abgemessen, die einer Menge von 10—100 *mg* Stärke, von 10 *mg* zu 10 *mg* steigend, entspricht. Man füllt dann die Lösungen mit destilliertem Wasser auf 10 *ccm* auf, fällt die Stärke als Jodid und entfärbt das Filtrat mittels 0,01 n-Thiosulfat-Lösung. Man verdünnt mit der gleichen Menge destilliertem Wasser und setzt 1 *ccm* 0.3—1.5% Jod-Jodkaliumlösung zu. Die Dextrinbestimmung wird colorimetrisch gegen eine Reihe frisch bereiteter Dextrinlösungen durchgeführt.

Für die laufende Kontrolle von fetthaltigen Backwaren schlägt J. Großfeld[2]) folgenden Arbeitsgang vor: Die zu untersuchenden Proben werden zunächst auf die Art der Verpackung, äußere Beschaffenheit, Geruch und Geschmack sowie sonstige sinnfällige Eigenschaften geprüft. Die Backware wird dann nach dem Zerschneiden in etwa 1 *cm* dicke Scheiben getrocknet. (Dampftrockenschrank, Heizkörper.) Das getrocknete Material wird sodann feiner zerkleinert und durch ein 2 *mm*-Sieb gesiebt. Fruchtgelee, Marmelade usw. bleiben hierbei zurück. Bei fettreichen Backwaren schließt sich jetzt die Extraktion mittels Äthers an. 50 *g* Substanz werden in ein Faltenfilter vom Durchmesser 24 *cm* gebracht und 5—6 Stdn. in einem Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Die erhaltene Fettlösung wird abdestilliert, der Rückstand getrocknet und gewogen. Bei fettärmeren Backwaren schließt man mit Salzsäure auf, indem man zu 100 *g* Substanz in einem 1 *l*-Kolben 400 *ccm* Wasser und 50 *ccm* 25%ige Salzsäure zusetzt und unter Schütteln vorsichtig zum Sieden erhitzt. Nach Aufhören des Schaumens kocht man noch 10—15 Min. weiter. Man läßt dann erkalten, setzt Kongorotlösung zu und stumpft die Salzsäure mit 10—15%iger Natronlauge ab bis zur violetten Zwischenfarbe. Die Flüssigkeit muß noch deutlich sauer sein. Dann wird über Bimssteingrieß (10—20 *g*) durch ein Rundfilter filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Trichter, Filter und der zum Säureaufschluß verwendete Rundkolben werden im Trockenschrank getrocknet. Die harten Teilchen des Rückstandes werden im Mörser mit

[1]) Cereal Chemistry **14**, 1 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**. I, 3564 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 284 (1937).

Bimsstein verrieben, das Ganze wird auf ein Filter gebracht und wie oben beschrieben mit Äther extrahiert. Man rechnet die Fettwerte auf Fett in der lufttrockenen Masse um. Nunmehr untersucht man das erhaltene Fett auf einen etwaigen Buttergehalt, indem man die Buttersäurezahl[1]) bzw. die Halbmikrobuttersäurezahl ermittelt. Außerdem bestimmt man die Gesamtzahl der niederen Fettsäuren[2]). Schließlich wird dann noch auf Isoölsäure geprüft. Der Gehalt des zu untersuchenden Fettes an Butterfett und Cocosfett ergibt sich aus der Buttersäurezahl (B), der Gesamtzahl der niederen Fettsäuren (G) und der Restzahl (R), entsprechend folgenden Gleichungen:

$$R = G - B;$$
$$\text{Butterfett} = 5{,}12\ B - 0{,}12\ R;$$
$$\text{Cocosfett} = 2{,}77\ R - 2{,}63\ B.$$

Zur Bestimmung des Fettgehaltes von Backwaren empfehlen M. Vuk und A. Gömöry[3]) folgendes Verfahren: 2 *g* zerkleinerte Backware werden in einem Becherglas mit 15 *ccm* 12,2%iger Salzsäure verrührt. Hierauf gibt man 1 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung (30%ig) zu und erwärmt vorsichtig. Hierbei gehen Eiweiß und Stärke unter starkem Schäumen in Lösung. Die nur noch wenige Flocken enthaltende Lösung wird abgekühlt und mit soviel 15%iger Natronlauge versetzt, daß die Lösung eben noch sauer reagiert. Dann gießt man durch einen Trichter in einen 100 *ccm*-Meßkolben (mit am Hals ablesbarer Inhaltsangabe in Kubikzentimetern), wäscht zweimal mit 5 *ccm* heißem Wasser nach und trocknet Becherglas und Trichter auf dem Wasserbad. Nunmehr wäscht man das trockene Becherglas und den Trichter 5—6mal mit 10 *ccm* Petroläther nach. Man verschließt dann den Meßkolben mit einem Kork, schüttelt gründlich, läßt 1—2 Stdn. stehen, liest jetzt das Volumen der Petrolätherschicht ab und pipettiert einen aliquoten Teil davon ab. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird bei 105° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Über das Verhalten von Zucker- und Butterzusatz bei der Herstellung von Kuchengebäck berichten J. Großfeld und H. Damm[4]). Die Verfasser haben zur Klärung dieser Frage Probegebäcke mit bestimmten Zucker- und Fettgehalten hergestellt. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß ein Gebäck Kuchencharakter bei einem Zuckerzusatz von 50 *g* auf 1 *kg* Mehl annimmt, wenn genügend Fett zugesetzt wird. Eine Fettzugabe von 50 *g* bewirkt Kuchencharakter in Gegenwart von 100 *g* Zucker. Bei zuckerreichen Gebäcken entspricht der Wert für den Gesamtzucker, als Saccharose berechnet, etwa der zugesetzten Menge. Bei zuckerzusatzfreien Gebäcken wurden höhere Ergebnisse erzielt. Bei der Teiggärung geht 20% der Mehlstärke in Lösung. Beim Abbacken findet dagegen keine Bildung löslicher Kohlenhydrate statt. Eine scheinbare Erhöhung des Stärkegehaltes in der

---

[1]) J. Kuhlmann und J. Großfeld, vgl. diese Ztschrft. **71**, 140 (1927). — [2]) J. Großfeld, vgl. diese Ztschrft. **94**, 288 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 430 (1938). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 137 (1938).

Gebäck- gegenüber der Teigtrockenmasse ist auf Substanzverlust infolge Kohlendioxydabgabe zurückzuführen. — Beim Backvorgang wird neben dem zugesetzten Zucker auch ein Teil der aus der Stärke gebildeten Maltose verbraucht. Der aus vergleichenden Natriumchloridbestimmungen ermittelte Substanzverlust beträgt zum mindesten 2,7%, ist jedoch sehr wahrscheinlich höher. — Durch Aufschluß wurden im Gebäck im Mittel 2,6% höhere Fettgehalte gefunden als bei direkter Extraktion, dagegen war bei Mehl die Fettausbeute durch Aufschluß nur unwesentlich erhöht. — Buttersäurezahl und Gesamtzahl der niederen Fettsäuren werden durch den Backvorgang nicht nennenswert beeinflußt. Der Isoölsäuregehalt des Butterfettes wird durch den Backvorgang nicht erhöht. In einem Nachtrag teilen die Verfasser noch mit, daß man mit Zucker allein ohne Fett ein als „Kuchen" anzusprechendes Gebäck nicht herstellen kann. Ein Mindestfettzusatz von etwa 5% ist hierzu erforderlich.

Über die Untersuchung und Beurteilung von Milchbrötchen berichtet H. Müller[1]). Der Verfasser bespricht die Methoden des Milchnachweises. Er empfiehlt, für die Untersuchung von Milchbackwaren auf Milch die Bestimmung des Kalkgehaltes und der Aschenalkalität, sowie die Bestimmung des Milchfettes mit Hilfe der Buttersäurezahl heranzuziehen. 10 Teile Vollmilch erhöhen durchschnittlich den Kalkgehalt der Asche um 16 *mg*-% in der Trockensubstanz. Einwandfreie Milchbrötchen sollen 100—150 *mg*-% CaO in der Trockensubstanz aufweisen. Die Bestimmung der Aschenalkalität dient zur Unterstützung der Kalkbestimmung. Die Aschen der mittleren Mehltypen verbrauchen, auf Trockensubstanz berechnet, im Durchschnitt 0,0 (± 1,0) *ccm* n-Lauge. Hartes Wasser und Hefe erhöhen die Aschenalkalität geringfügig, dasselbe gilt für Mais und Kartoffelmehl; dagegen weist Kartoffelwalzmehl anormal hohe Alkalitäten auf (bis 40 *ccm*). Die Gesamtalkalität der Milchasche schwankt zwischen 5 und 7 *ccm* n-Lauge für 100 *ccm* Milch. Ordnungsgemäß hergestellte Milchbrötchen müssen deshalb eine Durchschnittsalkalität von 2—3 *ccm* n-Lauge, berechnet auf Trockenmasse, aufweisen. Zur Kalkbestimmung empfiehlt der Verfasser besonders folgendes Verfahren: 25 *g* Substanz werden schnell verascht, mit 10 *ccm* 25%iger Phosphorsäure aufgenommen, $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und mit wenig Wasser in einen 100 *ccm*-Meßkolben übergeführt. Man setzt jetzt 15 *ccm* 0,1 n-Oxalsäurelösung zu, macht mit 30%iger Natronlauge eben alkalisch und säuert dann mit 30%iger Essigsäure schwach an. Nach 4—5stündigem Stehen auf dem Wasserbad oder nach dem Stehen über Nacht füllt man zur Marke auf und filtriert in einen 50 *ccm*-Meßkolben. Darauf titriert man mittels 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung. Gleichzeitig wird ein Blindversuch angestellt. Zur Gewinnung des Fettes werden 20 *g* Substanz mit 180 *ccm* 1,2%iger Salzsäure in einem 400 *ccm*-Becherglas $^1/_4$ Stde. gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 5 *ccm* 0,01%ige alkoholische Kongorotlösung zu und versetzt mit 30%iger Natronlauge bis zum Umschlag nach Rot. Gegen Lackmus muß die

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 75, 150 (1938).

Lösung noch sauer reagieren. Zur besseren Auflockerung setzt man noch 5 *ccm* Bleiessig unter Umrühren zu. Außerdem gibt man 15 *g* Bimssteinpulver zu. Dann wird filtriert, 3—4mal mit Wasser gewaschen, Filter samt Niederschlag bei 95° getrocknet und im Mörser zerstoßen. In einem 300 *ccm*-Rundkolben extrahiert man dann mit 100 *ccm* Petrolbenzin (Siedepunkt etwa 80°) $^1/_4$ Stde. am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen wird filtriert und ein aliquoter Teil der Lösung eingedunstet; der Abdampfrückstand wird gewogen. R. Strohecker.

Untersuchung von Teigwaren. H. Jesser[1]) weist darauf hin, daß sich die Refraktion des Ätherextraktes der Eierteigwaren zum Nachweis eines Pflanzenlecithinzusatzes eignet. Ein über 63° bei 40 Wärmegraden liegender Refraktionswert deutet auf einen Pflanzenlecithinzusatz. Um einwandfreie Werte zu erhalten, sind folgende Punkte zu beobachten: 1. Die Eierteigwaren sind kalt mit Äther zu behandeln; 2. Petroläther oder Trichloräthylen darf nicht verwendet werden; 3. Der Ätherextrakt darf nicht länger als 1 Stde. im Trockenschrank bei 103° erhitzt werden. 4. Die Refraktion muß sofort nach dem Trocknen ermittelt werden.

K. Bolz[2]) befaßt sich mit der Teigwarenbeurteilung im Hinblick auf die Verwendung von Mais. Während der Maismehlzusatz die Ergebnisse der Lecithinphosphorsäurebestimmung kaum beeinflußt, wird der Fettgehalt durch den Maismehlzusatz (10%) um etwa 0,65% erhöht, was zu beachten ist. Zum Nachweis von Maismehl empfiehlt der Verfasser folgendes Verfahren: 25 *g* Mehl oder Grieß werden mit 15 *g* Wasser angeteigt und nach 20—30 Min. wie bei der Kleberbestimmung ausgewaschen. Das ablaufende Wasser wird in einer Porzellanschale gesammelt. Nach 2—3maligem Auswaschen dekantiert man, wobei in der Porzellanschale ein gelber Bodensatz hinterbleibt, der unter dem Mikroskop die polyedrische Maisstärke des Horn-Endosperms erkennen läßt. Für Teigwaren läßt sich der Nachweis nicht verwenden, da sich hier der Kleber nicht mehr auswaschen läßt. Zur quantitativen Bestimmung des Maismehls kann der Nachweis des α-Maisins, eines in Amylalkohol unlöslichen Proteins, herangezogen werden. Mit Hilfe von Esbachs Reagens werden Trübungen bzw. Niederschläge erzeugt, die man mit denjenigen von selbsthergestellten Vergleichsmischungen quantitativ erfaßt. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. L. Hänel.

Sprengstoffe. Bei Untersuchungen über die Messung von Explosionsdrucken hat A. Langevin[3]) Piezo-Stauch-Quarze verwendet. Als Meßanordnung dienten zwei senkrecht zur elektrischen Achse

[1]) Deutsche Lebensm.-Rdsch. 1938, S. 5. — [2]) Deutsche Lebensm.-Rdsch. 1938, S. 30. — [3]) Journ. Physique Radium (7) **7**, 448 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108, I**, 1622 (1937).

geschnittene kreisförmige Piezo-Quarzplatten, die aufeinander lagen und nur durch eine dünne Metallscheibe voneinander getrennt waren. Der Explosionsdruck wurde durch einen zylindrischen Kolben veränderlichen Querschnittes auf die Platten übertragen und dabei auf der Metallscheibe eine elektrische Aufladung erreicht, deren Größe mittels eines Röhrenverstärkers unter Verwendung eines Oscillographen und eines photographischen Films gemessen wurde. Die Brauchbarkeit der Anordnung wurde von H. Muraour, A. Langevin und G. Aussis[1]) durch Vergleichsversuche nach der üblichen Stauchmethode nachgewiesen. Die Übereinstimmung erstreckte sich sowohl auf die Messung des zeitlichen Verlaufs des Explosionsdruckes als auch auf die Ermittlung des erreichten Höchstdruckes.

Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten der Hansenschen Methode zur Bestimmung der Stabilität von Sprengstoffen durch p_H-Messung hat M. Déribéré[2]) zusammengestellt. Von Sonderfällen abgesehen, hat sich die Methode als gut brauchbar erwiesen.

Vornehmlich für die Durchführung von Stickstoffbestimmungen in Nitrocellulose wurde das Lunge-Nitrometer von R. E. Summers und W. H. Summers[3]) abgeändert. Einzelheiten hierüber sind der Originalarbeit zu entnehmen.

Für die Bestimmung des Diphenylamingehaltes in Nitrocellulose wurden von F. Deschaux[4]) die Nitriermethode von St. G. Cook[5]) und die Bromiermethode nach O. C. Ellington und H. G. Beard[6]) nachgeprüft. Von der ersteren Methode werden auch die Nitroderivate des Diphenylamins mit erfaßt, so daß die Gesamtmenge an Stabilisator, der der Nitrocellulose zugesetzt wurde, bestimmt wird. Bei der zweiten Methode werden die nitrierten Abkömmlinge nicht mit erfaßt, sondern nur Diphenylamin und Nitrosodiphenylamin. Durch eine Vereinigung der beiden Methoden kann die Menge des bereits umgesetzten Diphenylamins festgestellt und damit der Zustand einer älteren Nitrocellulose beurteilt werden. H. Brückner.

Keramische Stoffe. Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften feuerfester Stoffe bei hohen Temperaturen haben B. J. Piness und J. I. Ter-Mikaeljanz[7]) ein Untersuchungsgerät folgender Art ausgebildet. Innerhalb eines von einem Kryptolofen freigelassenen Zylinderhohlraumes werden zwei Stempel aus Zirkon eingesetzt, deren oberer außerhalb des Ofens belastet werden kann. Zwischen

---

[1]) Journ. Physique Radium (7) **7**, 450 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1623 (1937). — [2]) Rev. gén. Matières plast. **12**, 356 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2317 (1937). — [3]) Soc. chem. Ind. Victoria, Proc. **36**, 1108 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3571 (1937). — [4]) Rev. gén. Matières plast. **12**, 351 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2317 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **107**, 77 (1936). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 377 (1934). — [7]) Feuerfeste Mater. (russ.) **4**, 181 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1234 (1937).

die Stempel wird ein Probekörper des feuerfesten Materials eingesetzt, wobei dieser gegen die Einwirkung der Zirkonstempel durch zwischengelegte Graphitblättchen geschützt wird. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines Graphit-Carborund-Thermoelementes. Der mit diesem Gerät unter Belastung gemessene Erweichungspunkt entspricht jedoch nicht dem wahren Erweichungsbeginn, sondern einem bereits fortgeschrittenen „Fließen" des Materials.

Ein Verfahren zur Prüfung der Verrauchungsempfindlichkeit von Porzellanglasuren nach J. Czech und E. Kieffer[1]) beruht auf einer künstlichen Schwefeleinwirkung bei einer gleichzeitigen Erhöhung des reduzierenden Atmosphärenanteils. Zu diesem Zweck werden die Glasurproben in einem sog. „Koksstoß" der Einwirkung von Schwefelkies ausgesetzt. Die durch Schwefelverbindungen bedingten gelblichen, grünlichgelben oder bräunlichen Verfärbungen der Glasur können so mit großer Sicherheit erkannt werden.

Für die Betriebsprüfung gebrannter poröser Erzeugnisse auf Haarrißbildung hat sich nach einer Mitteilung von H. Möhl[2]) die Quellungsmessung bewährt. Hierfür sind erforderlich ein Dampfdruckautoklav zur Erzeugung der Quellung sowie ein Längenmeßgerät für die Einsatzstücke vor und nach der Dampfbehandlung. Die Ursache der Haarrißbildung ist im wesentlichen durch Unterschiede im Wärmeausdehnungskoeffizienten bedingt, die durch Abänderung der Brennverhältnisse ausgeglichen werden können. H. Brückner.

Verschiedene Methoden. Die verschiedenen physikalischen Prüfverfahren für Kautschuk-Latex und ähnliche Verbindungen während deren Alterung haben H. F. Jordan, P. D. Brass und C. P. Roe[3]) kritisch nachgeprüft. Im einzelnen wurden vor allem die Bestimmungsmethoden für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, die Viscosität und Oberflächenspannung der Lösungen erörtert. Für die Prüfung der Beständigkeit der Emulsionen wird eine neue Methode vorgeschlagen, die darauf beruht, daß der Latex kräftig gerührt wird. Je nach der Beständigkeit wird er entweder dickflüssig oder bildet Klumpen. Zu diesem Zweck wird eine Probe der Emuslion in einem Spezialgerät mit einem schnellaufenden Rührmotor und direkt gekuppeltem Propeller (15000 Uml./Min.) durchgerührt. Die Messung der Änderung der Beschaffenheit erfolgt mittels eines empfindlichen Ampèremeters, da eine Widerstandserhöhung der Probe zu einer Steigerung der Stromstärke führt, die in Abhängigkeit von der Zeit graphisch aufgetragen wird. Von größter Wichtigkeit ist die Einhaltung einer festgelegten Anfangsumlaufgeschwindigkeit von 15000 Uml./Min.; für höhere oder geringere Geschwindigkeiten sind folgende Korrekturfaktoren für die Zeitdauer einzusetzen:

---

[1]) Ber. Deutsch. Keram. Ges. **18**, 87 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3202 (1937). — [2]) Sprechsaal Keram., Glas, Email **70**, 71, 83 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3692 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 182 (1937).

Umlaufgeschwindigkeit des Rührers Uml./Min.	Faktor	Umlaufgeschwindigkeit des Rührers Uml./Min.	Faktor
12000	0,74	15000	1,00
12500	0,77	15500	1,07
13000	0,80	16000	1,14
13500	0,85	16500	1,22
14000	0,90	17000	1,32
14500	0,94		

Für die Prüfung von vulkanisiertem Kautschuk auf seine Zugfestigkeit mittels des bekannten Schopper-Apparates werden nach E. J. May[1]) besonders genaue Versuchswerte dann erhalten, wenn exzentrische Ringe verwendet werden. Bei dieser vorteilhafteren Arbeitsweise tritt eine Veränderung der Zugdehnungskurve nicht auf.

Zu der Möglichkeit der Fällung von Harzsäuren mit gasförmigem Ammoniak haben K. H. Bauer und H. Moll[2]) in einer vorläufigen Mitteilung auf folgendes hingewiesen. Aus einer absolut ätherischen Lösung von Dammarharz und von Weihrauch werden mit Ammoniakgas die Dammarol- bzw. die Boswellinsäure ausgefällt. Die Ammoniakverbindungen sind jedoch sehr unbeständig und spalten beim Aufbewahren wieder Ammoniak ab. Aus ätherischen Lösungen von Elemiharz wird mit Ammoniak keine Fällung erhalten, obwohl reine α-Elemolsäure aus ätherischer Lösung ausgeflockt wird. Wahrscheinlich verhindern andere Begleitstoffe des Elemiharzes die Niederschlagsbildung.

Eine direkte Bestimmungsmethode für Elaeostearinsäure in Holzöl (Tungöl) von P. S. Ku[3]) beruht auf einer neu aufgefundenen Abtrennungsmöglichkeit derselben von den anderen Fettsäuren in 76%igem Alkohol bei 0°. Der Trennungsgang wird wie folgt durchgeführt. 2,0—2,05 *g* Holzöl werden mit 20 *ccm* 5%iger alkoholischer Kalilauge in einem Erlenmeyerkolben durch einstündiges Erhitzen unter Rückflußkühlung verseift. Durch Einstellen in ein auf 41 ± 1° gehaltenes Wasserbad wird die Lösung abgekühlt, und anschließend werden bei gleichbleibender Temperatur 25 *ccm* 2 n-Schwefelsäure unter mehrfachem Umschütteln zugetropft, worauf die Lösung weitere 10 Min. lang in dem Temperierbad verbleibt. Nunmehr wird sie herausgenommen, mit 25 *ccm* Wasser verdünnt und in Eiswasser gekühlt, bis die freien Fettsäuren sich in Form eines festen Kuchens ausgeschieden haben. Die freien Säuren werden abfiltriert, das Filter wird sorgfältig ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Vakuumexsiccator getrocknet. Das Fettsäuregemisch wird in 25 *ccm* warmem 76%igem Alkohol gelöst und die Lösung in einem Thermostaten bei 0° bis −3° über Nacht stehen gelassen. Daraufhin wird der gebildete Niederschlag von Elaeostearinsäure auf einem gekühlten

[1]) Trans. Inst. Rubb. Ind. **12**, 168 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 449 (1937). — [2]) Fette u. Seifen **44**, 187 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 103 (1937).

Büchnertrichter von 6 *cm* Durchmesser gesammelt, mit 15 *ccm* 60%igem Alkohol von 0° ausgewaschen, in reinem Alkohol gelöst und die Lösung mit 0,02 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator titriert. 1 *ccm* 0,02 n-Natronlauge entspricht 0,05566 *g* Elaeostearinsäure. Die Genauigkeit der Methode wird auf 0,09—0,15% angegeben.

Für die Naphthalinbestimmung in Gemischen mit Verbindungen, die keine beständigen Pikrate ergeben, haben S. B. Anissimow und W. F. Polosow[1]) auf die Methode von Schenderowitzsch hingewiesen. In dem Gemisch wird zunächst der ungefähre Naphthalingehalt durch Ermittlung des Brechungsindex bestimmt. Daraufhin wird eine 0,05—0,12 *g* Naphthalin entsprechende Einwage 5 Min. lang in einem Scheidetrichter mit 32—35 *ccm* 0,04 n-Pikrinsäurelösung geschüttelt und die Lösung durch ein Glasfilter filtriert; in 10 *ccm* des Filtrats wird die restliche unverbrauchte Pikrinsäure mit 0,02 n-Lauge gegen Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Für die Messung der Wasserdichtheit von Stoffen hat M. Déribéré[2]) folgende Methode angewendet. Bei einer Kammer wird als unterer Boden der zu untersuchende Stoff mittels eines Schraubverschlusses wasserdicht eingespannt und der Stoff auf seiner unteren Seite mit einem Salz bestäubt, das in feuchtem Zustand zu fluorescieren beginnt. Daraufhin füllt man in die Kammer, die nach oben in ein Rohr ausläuft, Wasser bis zu einer bestimmten Höhe ein und beobachtet die Stoffunterseite auf das Auftreten von Fluorescenz.

Die Messung der Trübung von Gelatinelösungen in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration hat J. F. Morse[3]) auf photographischem Wege mittels eines besonderen Trübungsmeßgerätes vorgenommen. Die Messungen erfolgten im p_H-Bereich zwischen 3 und 9. Einzelheiten über den Bau und die Betriebsweise des Geräts sind der Originalarbeit zu entnehmen.

Für die Bestimmung des flüchtigen Schwefelgehaltes in Gaswässern ist von dem Chemical Department der South Metropolitan Gas Co., London[4]) folgende Methode ausgearbeitet worden. 25 *ccm* verdünntes Gaswasser oder 10 *ccm* Konzentrat, letzteres nach Verdünnen mit 15 *ccm* destilliertem ausgekochten Wasser, werden in einen 100 *ccm* fassenden Rundkolben eingefüllt, der mit Stickstoff ausgespült worden ist, daraufhin leitet man nochmals mehrere Minuten lang Stickstoff hindurch und anschließend Wasserdampf. Dieser wird in einem nachgeschalteten Liebigkühler kondensiert, die Gase werden in einer Vorlage mit 30 *ccm* 6 n-Natronlauge ausgewaschen. Die Destillation wird solange fortgesetzt, bis die Kondensatmenge etwa 100 *ccm* beträgt. Nach Ausspülen des Kühlers wird die vorgelegte Flüssigkeit auf 250 *ccm* aufgefüllt; 50 *ccm* davon werden abpipettiert, in ein 500 *ccm* fassendes Becherglas übergeführt, dazu werden nacheinander 4 *g* Ätznatron und

[1]) Chem. d. festen Brennstoffe (russ.) **7**, 982 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3750 (1936). — [2]) Rev. Matériaux Construct. Trav. publ. 1936, 132 B; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1984 (1937). — [3]) Analyst **62**, 11 (1937). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 114 T (1936).

250 *ccm* gesättigtes Bromwasser zugegeben. Man läßt die Lösung etwa 15 Min. lang bei 40—50° stehen, erhitzt dann zum Sieden, läßt Salzsäure zutropfen, bis Lackmuspapier rot gefärbt wird, verdampft das überschüssige Brom, verdünnt die Lösung auf ein Volumen von etwa 350 *ccm*, fällt das Sulfat durch Zugabe von 100 *ccm* siedender 0,1 n-Bariumchloridlösung als Bariumsulfat aus, filtriert, glüht und wägt den Niederschlag in der üblichen Weise.

Die Methode zur Prüfung der Fließgrenze von W. Barr und W. E. Bardgett[1]) hat N. A. Schaposchnikow[2]) mittels selbstgebauter Untersuchungsgeräte nachgearbeitet und auf Grund der Ergebnisse, die an drei Stahlproben erhalten worden waren, zur Anwendung empfohlen.

H. Brückner.

Baustoffe. Den gegenwärtigen Stand der Normung chemischer Prüfungen auf dem Gebiet der anorganischen Baustoffe teilt H. W. Gonell[3]) mit, indem er einen Überblick über die vorhandenen einschlägigen Normblätter gibt und die Fragen umreißt, für die eine Normung der chemischen Untersuchungsverfahren und die Angabe von Grenzwerten für die chemische Zusammensetzung sehr wünschenswert wäre.

Chemische Untersuchung von Baustoffen nennt H. Wagner[4]) einen Artikel über sein Arbeitsgebiet. Die als gefährlicher Betonschädling bekannte freie oder aggressive Kohlensäure im Wasser wird dadurch ermittelt, daß man sorgfältig entnommene Wasserproben mit Marmorkalkpulver versetzt und in diesen Proben sowie in den ursprünglichen Wässern die Carbonathärte bestimmt; die vom Marmorpulver aufgenommene, also kalkaggressive Kohlensäure ergibt sich aus der Differenz.

Für die Bewertung der Feinstoffe im Beton durch ein Verfahren zur Bestimmung der Wasserabstoßung schafft J. C. Sprague[5]) die Grundlagen. Mit dem Verfahren sollen die spezifischen Einwirkungen verschiedener Feinstoffe auf die Verarbeitbarkeit und Wasserabstoßung von Beton festgestellt werden. Zur Durchführung des entwickelten Verfahrens wird der zu untersuchende Beton in einen zylindrischen Stahltrog eingefüllt, nach 25 Min. auf einen Rütteltisch gestellt und dieser zur Begünstigung der Wasserabscheidung an der Betonoberfläche 24mal innerhalb 24 Sek. bei einer Hubhöhe von 6,3 *mm* gerüttelt. Nach 5 Min. wird das abgestoßene Wasser an der Betonoberfläche abgezogen. Dieser Behandlung wird die gleiche Betonprobe auch nach 57, 78, 99, 141, 162 und 180 Min. unterworfen. Die Mengen des abgestoßenen Anmachwassers werden als Funktion der Zeit graphisch dargestellt. Ein Vergleich der erhaltenen Kurven lehrt, welche Feinstoffe am wirksamsten sind und ferner, welche Feinstoffe beim Fehlen

---

[1]) Testing of Materials for service in high Temperature, Verl. Inst. Mech. Engrs. 1933, S. 285. — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 630 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1781 (1937). — [3]) Chem. Fabrik **10**, 469 (1937). — [4]) Chem. Ztg. **61**, 265 (1937). — [5]) Journ. Americ. Concrete Inst. 8. 29 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 973 (1937).

der feinsten Kornfraktionen (Durchgang durch das Sieb Nr. 100) in den natürlichen Zuschlagstoffen diesen zugesetzt werden müssen. In USA verlangen die Heeresbauämter eine Mindestmenge von 2% solcher Feinstoffe im Beton. Bei den Untersuchungen erwies sich Diatomeenerde als wirksamster Feinstoff. Eine Menge von nur 0,11% der Diatomeenerde genügt schon, um 1% feinsten Sand zu ersetzten. Auch kolloidale Kieselsäure vermag das „Bluten" des Betons sehr stark herabzusetzen. In einem Falle wurde jedoch gefunden, daß amorpher kolloidaler Ton ungünstiger wirkt als der natürliche Feinsand, dessen Wirkung auf die Wasserabspaltung von der des normalen Portlandzementes nicht merklich verschieden war.

Eigenschaften und Beurteilung der im Bauwesen verwendeten Bitumina sind Gegenstand einer Betrachtung von W. Becker[1]). Die Eigenschaften von Bitumen werden chemisch und physikalisch geprüft. Bestimmt werden der Paraffingehalt, der Gehalt an Hartasphalten und die Löslichkeit. Der Viscositätsgrad wird durch Messung des Erweichungspunktes, des Tropfpunktes, des Brechpunktes und der Penetration ermittelt. Die Kennzahlen können nur als Vergleichswerte gelten. Es werden die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung verschiedener Bitumina und ihren physikalischen Eigenschaften aufgezeigt, sowie die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von den verschiedenen Herstellungsverfahren unter Beweis gestellt.

Die Bestimmung des Bitumengehaltes in Asphaltmaterialien ändert A. Foschini[2]) dahingehend ab, daß er die Analysensubstanz glüht, wodurch die bei der Bestimmung des Bitumengehaltes durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff auftretenden Fehler vermieden werden.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Feuchtigkeit der Rohziegelsteine haben S. Karpatschew, S. Rempel und A. Ssessjunin[3]) ausgearbeitet. Sie beruht auf der Ermittlung des elektrischen Widerstandes der zu prüfenden Materialien, da Feuchtigkeit und Widerstand in definierter Beziehung zueinander stehen. Eine zweckmäßige Apparatur wird angegeben.

Zur Frage der Säurebeständigkeitsprüfung an keramischen Baustoffen äußert sich W. Hornke[4]), indem er die Vor- und Nachteile der bisher üblichen Methoden bei Verwendung von Stückgut und Korngut kritisch nachprüft. Bei neuen Untersuchungen wird das säurefeste Material der Reihe nach mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure erhitzt. Auch Gemische von zwei Säuren kommen zur Anwendung. Variiert werden ferner die Versuchsdauer und die Korngröße. Schließlich wird noch die Einwirkung von schmelzendem Kaliumbisulfat auf Prüfwürfel des säurebeständigen Materials ermittelt.

[1]) Angew. Chem. **50**, 634 (1937). — [2]) Asfalti, Bitumi, Catrami **9**, 262 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3564 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1225 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5020 (1937). — [4]) Angew. Chem. **50**, 634 (1937).

Eine Arbeit über die Bestimmung von Calcium und Magnesium in Portlandzement veröffentlicht Al. Steopoe[1]). Er geht von den deutschen Analysennormen für Portlandzemente aus und stellt fest, daß damit keine völlige Trennung von Calcium- und Magnesium-Ionen möglich ist. Das Verfahren wird dahingehend abgeändert, daß man die Salzsäure und Oxalsäure enthaltende Lösung tropfenweise mit 10%igem Ammoniak fällt; ist die Oxalsäure in 150%igem Überschuß vorhanden, so ist bei dieser neuen Arbeitsweise keine zweite Fällung mehr notwendig. Der Überschuß an Ammoniumoxalat hemmt die Fällung von Magnesiumammoniumphosphat. Es wird empfohlen, den Calciumoxalatniederschlag mit $1^0/_{00}$iger Ammoniumoxalatlösung zu waschen und beim Einengen mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung zu oxydieren. Die Lösung ist mit dem Magnesiumammonium-Niederschlag kräftig zu rühren und über Nacht stehen zu lassen.

Die verschiedenen Bestimmungen von freiem Kalk im Portlandzementklinker und im Portlandzement, die in der Literatur vorgeschlagen worden sind, vergleichen E. I. Nagerowa und N. I. Kolendsjan[2]). Sie kommen zu dem Schluß, daß das Glyceratverfahren in der von H. R. Brandenburg[3]) vorgeschlagenen Form in allen Fällen vorzuziehen ist.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Klinkergüte haben W. Anselm und Karl Schindler[4]) ausgearbeitet. In Portlandzementklinkern kann der Gehalt an Unlöslichem bei genügender Feinmahlung des Rohmaterials keinen Anhaltspunkt über die Güte der Klinker geben. Geeignet zur Gütebestimmung ist der Gehalt an freiem Kalk. Der überbrannte Klinker wird am schnellsten an seinem hohen spezifischen Gewicht erkannt. Seine Festigkeiten sind geringer und die Abbindezeiten länger als bei dem normal gebrannten Klinker. Im Gebiet mittlerer Litergewichte der Zemente, denen die höchsten Festigkeiten und kleinsten Schwindungen entsprechen, zeigten sich auch die größten Wärmeabgaben innerhalb der ersten 24 Stdn. nach dem Anmachen. Beim Vermahlen in der Schwingmühle zeigte der Klinker mit dem Litergewicht L = 1,4 die schlechteste Mahlbarkeit. Wenn L zunimmt, nimmt auch die Dielektrizitätskonstante zu, so daß diese zur Beurteilung des Brenngrades von Klinkern herangezogen werden kann. Für Zementmehl, das aus Portlandzementklinkern (L = 1,2, 1,4 und 1,6) hergestellt wurde, beträgt die DE 3,14; 3,30 und 3,56.

Über die Bestimmung der normalen Konsistenz von Zementbrei schreibt K. I. Staub[5]). A. Panowa[6]) schlägt vor, die Konsistenz von Zementbrei nach der amerikanischen Norm zu prüfen, bei der das Einsinken einer Vicatnadel innerhalb eines Tages gemessen

---

[1]) Ciment si Beton (rum.) **4**, 157 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3645 (1937). — [2]) Zement (russ.) **4**, 18 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3852 (1937). — [3]) Rock Products **34**, Nr. 6, S. 68 (1931). — [4]) Zement **26**, 502, 515 u. 546 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3645 (1937). — [5]) Zement (russ.) **4**, 37 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3852 (1937). — [6]) Zement (russ.) **4**, 4 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 972 (1937).

wird und nicht mehr als 10—12 *mm* betragen soll. Zweckmäßig erweist es sich jedoch, außer dem Zementbrei mit normaler Konsistenz auch einen solchen mit 1—2% mehr und weniger Wasser zu prüfen. Diese Notwendigkeit gilt besonders für neue Zementsorten. Ferner ist es notwendig, bei jedem Zement auch die maximal erreichbare mechanische Festigkeit zu prüfen.

Festigkeitsbestimmungen für Zement arbeitet W. H. Glanville[1]) aus. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung der von Hand verdichteten Probekörper aus weich angemachten Mörteln unterliegen starken Schwankungen. Um diese auszuschalten, wird für 1:3-Mörtel mit 10 und mit 12,5% Anmachwasser die Beziehung zwischen der Druckfestigkeit und der Festigkeit von Beton 1:2:4 ermittelt. Die Ergebnisse werden in einem Diagramm zusammengestellt, aus dem man die voraussichtliche Betonfestigkeit für irgendeinen beliebigen Wasser-Zementfaktor entnehmen kann, wenn die Festigkeit des durch Rütteln verdichteten Zementmörtels feststeht. In dem Diagramm sind Wasser-Zementfaktoren von 0,35 bis 0,80 und die Prüfalter bis zu einem Jahr berücksichtigt. Die Versuche ergaben, daß bei der Verdichtung weicher Mörtel eine Änderung der Frequenz innerhalb der Grenzen von 2500 bis 13000 je Minute und der Amplitüde beim Rütteln keinen wesentlichen Einfluß hatte. Die im gleichen Laboratorium hergestellten Probekörper mit verschiedenen Handelszementen als Bindemittel wurden an mehreren getrennten Orten auf Druckfestigkeit geprüft, wobei sich teilweise recht erhebliche Abweichungen vom Mittelwert ergaben.

Eine Methode zur Bestimmung des $CaCO_3$-Gehaltes in „Schwarzmehl" gaben S. M. Rojak und E. I. Nagerowa[2]) an. „Schwarzmehl" ist ein Zementgemisch, das mit Kohle vermahlen wurde. Zu seiner Analyse wird eine Kombination der titrimetrischen Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes mit der Ermittlung des Glühverlustes vorgeschlagen. Der Glühverlust (A) setzt sich aus dem abgegebenen Kohlendioxyd (B) und den verbrennlichen Anteilen (C) zusammen. Der Kohlegehalt des Schwarzmehles ergibt sich aus dem Gehalt der Kohle an verbrennbaren Anteilen (C_1) nach der Gleichung $C = A - B$ und der Beziehung $D = 100\,C/C_1$, wobei C_1 als 100 — Asche bestimmt wird.

L. Hänel.

Cellulose. Eine Bestimmung des Wassergehaltes von Cellulosevorbehandlungsbädern hat die Eastman Kodak Co.[3]) zum Patent angemeldet. Zur Bestimmung wird die Vorbehandlung unterbrochen, indem man das Bad auf etwa 0° abkühlt und eine Probe von 1 *g* entnimmt. Die Probe wird mit einer standardisierten Lösung von Essigsäureanhydrid in Eisessig, nach Zugabe eines bekannten Betrags von Schwefelsäure oder Überchlorsäure, versetzt und 15 bis 20 Min. stehen gelassen. Nun wird die Lösung mit einer 0,2 n-Lösung

[1]) Structur. Eng. (N. S.) **15**, 50 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4413 (1937). — [2]) Zement (russ.) **4**, 26 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 972 (1937). — [3]) A. P. 2063324 (1934).

von Anilin in Essigsäure vereinigt und das überschüssige Anilin mit Überchlorsäure, Schwefelsäure oder Sulfoessigsäure unter Berücksichtigung der in der Lösung bereits vorhandenen Mineralsäure zurücktitriert. Als Indikator dient Krystallviolett, Methylviolett, Pararosanilin, α-Safranin oder Benzoylauramin. Das Anilin kann durch Dichloranilin, α-Naphthylamin, Dinaphthylamin, durch die isomeren Toluidine, Xylidine und ähnliche Amine ersetzt werden. Statt Essigsäure wird mit Erfolg auch Ameisen-, Propion- und Buttersäure verwendet. Nach Ermittlung des Wassergehaltes der Cellulosevorbehandlungsbäder durch die beschriebene Methode, läßt sich die gewünschte Säurekonzentration durch Zugabe entsprechender Mengen Essigsäureanhydrid leicht wieder herstellen. Mit einer ähnlichen Arbeitsweise wird auch das Fortschreiten der Veresterung verfolgt. Man verfährt dazu so, daß man Anilin oder eines der oben genannten anderen Amine zu einer abgewogenen Menge des Veresterungsgemisches gibt. Nachdem das Amin mit dem Säureanhydrid reagiert hat, wird die überschüssige Base durch Titration mit einer wasserfreien Lösung einer Mineralsäure ermittelt. Der anwesende Katalysator wird mittels einer essigsauren Lösung von Natriumacetat bestimmt.

Der Cellulosegehalt im Hanf und die Bestimmung der Gewichtsverluste bei der alkalischen Kochung werden von G. Garkuscha[1]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Die zu untersuchenden Hanfproben werden in Mengen von 5,0 *g* bei 105—110° getrocknet und dann im Verhältnis 1:100 mit 1,2%iger Natronlauge im Autoklaven innerhalb $1^1/_2$ Stn. auf 135° erhitzt; die gesamte Kochzeit beträgt 6 Stdn. Die Proben werden ausgewaschen, mit 1%iger Salzsäure und mit Chlorkalk von 2° Bé behandelt und mit 1%iger Thiosulfatlösung gewaschen. Hierauf werden sie nochmals mit Lauge der gleichen Konzentration 2 Stdn. bei 105° gekocht, mit Salzsäure und Chlorkalk behandelt und dann mit gesättigter Schwefeldioxydlösung gewaschen. Nachdem die so bearbeiteten Proben bei 105—110° getrocknet sind, ergibt sich ein Gewichtsverlust von 31—42%; für die besseren Hanfsorten ist er niedriger. Die Gewichtsverluste stehen in einfacher Beziehung zum Cellulosegehalt des Rohmaterials, so daß für die Bestimmung des Cellulosegehaltes des Hanfes die Ermittlung des Gewichtsverlustes ausreicht. Eine einfache Beziehung zwischen dem Cellulosegehalt der Hanffasern und ihrer mechanischen Festigkeit konnte nicht gefunden werden.

Über den Einfluß einiger Faktoren auf die Klebkraft von Kartoffelstärke berichtet H. Niewiadomski[2]). Die Bestimmung der Klebefähigkeit wird nach A. Parlow[3]) ausgeführt. Als Verkleisterungszeiten werden jedoch 12,5 Min. vorgeschlagen, da festgestellt wurde, daß beim Lösen von 1,5 *g* Stärke in 247 *g* Wasser unter Dampfbadtemperatur die Verkleisterung bei allen Stärken eingetreten war. Durch Darstellung eines Diagrammes aus dem Verhältnis der Ausflußzeiten und der Klebefähigkeit für das gegebene Viscosimeter wird die Berechnung

[1]) Leicht-Ind. (russ.) **15**, 149 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 496 (1937). — [2]) Przemysl Chem. **20**, 93 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 217 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Spiritus Ind. **54**, 236 (1931).

der Ergiebigkeit wesentlich erleichtert. Es wird gefunden, daß die Verwendung von Kunstdünger auf die Klebkraft schädlich wirkt, daß mit destilliertem Wasser bereitete Stärkekleister eine höhere Klebkraft besitzen als die mit Leitungswasser angemachten und daß ein Säurezusatz, der mindestens zur Neutralisation des Wassers ausreicht, sich auf die Fabrikation günstig auswirkt. L. Hänel.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Heilmittelchemische Mikro-Nachweise und -Bestimmungen. Die Mikrobestimmung des Stickoxyduls von F. E. Blacet und D. H. Volman[1]) kann auf Narkosemittel Anwendung finden.

L. Kofler[2]) gibt Wege zur mikrochemischen Unterscheidung der Alkaloide an. Er findet, daß die aus Alkaloiden hergestellten Mikrokrystallfällungen wohl immer wieder als „charakteristisch" für bestimmte Alkaloide beschrieben und abgebildet werden, aber in Wirklichkeit oft wenig kennzeichnend sind, ja bei gleichbleibender Herstellungsart oft wesentlich voneinander abweichen können. Es ist oft besser, auf dem Deckglas oder Objektträger erzeugte Alkaloidsublimate oder -fällungen durch den Mikroschmelzpunkt zu kennzeichnen; bei unzersetzt schmelzenden Alkaloiden oder Alkaloidniederschlägen kann man daran eine Bestimmung des Brechungsexponenten der Schmelze[3]) anschließen. — Es können sogar amorphe Niederschläge durch Mikroschmelzpunkt-Bestimmung charakterisiert werden. So bestimmt Kofler z. B. die Mikroschmelzpunkte von Fällungen der gebräuchlichsten Alkaloide mit Pikrin-, Pikrolon- und Styphninsäure. Obwohl viele Pikrate, Pikrolonate und Styphnate unter Zersetzung und manchmal ungleichmäßig schmelzen, kann ein Arbeitsgang angegeben werden, der in den meisten Fällen planmäßig auf ein einziges Alkaloid oder eine eng begrenzte Gruppe von solchen hinleitet. Zu diesem Zwecke werden die Alkaloide nach den Mikroschmelzpunkten in Listen geordnet.

Als Beitrag zur mikrochemischen Fluorescenzanalyse beschreibt M. Haitinger[4]) die Thalleiochinreaktion im ultravioletten Licht. Bei der bekannten Thalleiochinreaktion des Chinins tritt nach G. Giemsa und J. Halberkann[5]) eine hellblaue Fluorescenz auf. Nach Haitinger bewirken geringe Mengen Bromwasser eine Aufhellung der blauen Eigenfluorescenz des Chinins, die bei weiteren Bromwasserzusatz ganz verschwindet. Fügt man in dem Augenblick, in dem die Auslöschung beginnt, Ammoniak hinzu, so erscheint im filtrierten ultravioletten Licht eine kennzeichnende gelbgrüne Fluorescenz; bei Chinidin ist sie ebenso gefärbt, aber viel weniger hell. Alkaloide anderer Gruppen reagieren nicht. Man kann die Reaktion im Proberöhrchen, auf

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 44 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **115**, 351 (1938/39). — [2]) Angew. Chem. **50**, 632 (1937). — [3]) Siehe L. Kofler, Mikrochemie **22**, 241 (1937). — [4]) Mikrochim. Acta **1**, 1 (1937). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 1167, 1189, 3090 (1921).

der Tüpfelplatte, im Tiegelchen, aber mit besonderer Empfindlichkeit auf dem Tüpfelpapier ausführen. Hier wird nur die zweckmäßigere Ausführungsart beschrieben: 1 Tropfen (0,05 *ccm*) der Probelösung wird auf Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 598 g) gebracht, das feucht über der Mündung einer Bromflasche geräuchert wird. Die gelbe Ultraviolett-Fluorescenz wird zuerst aufgehellt, dann erlischt sie. Wird bei beginnender Auslöschung mit Ammoniakdämpfen geräuchert, so fluoresciert der ganze Tüpfelfleck grünlichgelb. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,4 γ Chinin, die Grenzkonzentration 1:500000. — So läßt sich Chinin in Harn nach Einnahme chininhaltiger Heilmittel in wenigen Minuten nachweisen, z. B. noch 14 Tage nach Einnehmen von 0,5 *g* Chinin.

Die Reaktionen des Sparteins mit Kobalt- und Eisensalzen von A. Martini[1]) lassen sich in ihrer Umkehrung zum charakteristischen Nachweis des Sparteins wie folgt verwenden: Man versetzt 1 Tropfen der sauren Lösung des Alkaloids (Sparteinchlorhydrat oder -sulfat) mit 1 Tropfen Kobaltrhodanidlösung (hergestellt durch Auflösen von 10 *g* Kobaltnitrat und 10 *g* Kaliumrhodanid in 30 *ccm* warmem Wasser) und erhält einen blauen Niederschlag von charakteristischen Formen. Man erreicht eine Erfassungsgrenze von 1 γ Spartein. Nicotin und einige Chininderivate ergeben Krystallformen, die von denen der Sparteinverbindung ganz verschieden sind. P. Haas.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen organischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus. Eine Mikromethode zur Bestimmung reduzierender Zuckerarten arbeiten I. G. Oberhard, B. O. Ljubin und A. J. Schuljatikowa[2]) aus. J. H. Lane und L. Eynon[3]) hatten vorgeschlagen, bei der Titration von Fehlingscher Lösung mit der Lösung eines reduzierenden Zuckers Methylenblau als Indikator zu verwenden. Erst nach Übergang des ganzen Kupfers in Kupfer-I-oxyd bewirkt der erste überschüssige Tropfen der reduzierenden Zuckerlösung eine Reduktion des Methylenblaus und somit eine scharfe Entfärbung. Der rötliche Dichroismus, der von ausfallendem Kupfer-I-oxyd herrührt und die Beobachtung des Endpunktes stört, wird nach E. Haddon[4]) dadurch behoben, daß dem Gemisch vor dem Kochen Kaliumferricyanidlösung zugesetzt wird. Der ausfallende weiße Niederschlag verdeckt die Rotfärbung.

Unter Benutzung dieser beiden Verfahren wurde von B. O. Ljubin und Kasakewitsch[5]) eine Methode ausgearbeitet, bei der eine solche

[1]) Mikrochim. Acta **1**, 164 (1937). — [2]) Arch. Sciences biol. (russ.) **38**, 343 (1935). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **75**, 307 (1928). — [4]) La revue agricole **59**, 131 (1931). — [5]) Volumetrische Methode zur Bestimmung reduzierender Zuckerarten durch Titration einer alkalischen Kupferlösung. (Als Manuskript im wiss. Forschungsinst. f. Nahrungsmittelindustrie, Leningrad, erschienen.)

Konzentration an Kaliumferrocyanid gewählt und die Alkalität der Lösung so stark erhöht wird, daß das gebildete KupferI-salz als Komplexsalz in Lösung gehalten wird. Die Lösung bleibt klar und zeigt einen Umschlag von Blau in Hellgelb. — Das neue Verfahren wird nun zu einer Mikromethode umgestaltet, vor allem für physiologische Untersuchungen.

Reagenzien: 1. Fehlingsche Lösung I: Die Stammlösung von reinem krystallisierten KupferII-sulfat enthält 69,26 *g* im Liter. Ein Teil der Lösung wird für den Gebrauch 20fach verdünnt. 2. Fehlingsche Lösung II: Die Stammlösung enthält 138,4 *g* Seignettesalz, 80 *g* Natriumhydroxyd und 12 *g* Kaliumferrocyanid. 3. 0,1%ige Methylenblaulösung. — Ausführung: Bei der Bestimmung führt man 2 Titrationen aus: 1. Eine vorläufige, wobei der alkalischen Kupferlösung bis zur Erwärmung absichtlich eine zur vollständigen Reduktion des KupfersII unzureichende Menge Zuckerlösung zugesetzt wird. 2. Eine „Standard"-Titration, bei der auf Grund des Ergebnisses von Titration 1 das Gemisch von (1) und (2) bis zu seiner Erwärmung fast mit der ganzen zur vollständigen Reduktion des KupfersII nötigen Zuckerlösung versetzt wird. Man bringt in ein 25 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen 2 *ccm* verdünntes (1) aus einer Mikrobürette oder geeichten Pipette, ferner 2,5 *ccm* (2). Man stellt das Kölbchen innerhalb eines Rahmens auf ein von einem Gas- oder Spiritusbrenner erwärmtes Kupfernetz. Das Kölbchen wird durch eine oben auf dem Rahmen liegende Asbestpappe mit Ausschnitt festgehalten. Man läßt vom Augenblick des Aufkochens angefangen 30 Sek. kochen, worauf man 1 Tropfen (3) zugibt und aus einer erst jetzt über dem Kölbchen angebrachten Mikrobürette tropfenweise in Abständen von 2—3 Sek. mit der Zuckerlösung bis zum scharfen Umschlag der andauernd kochenden Flüssigkeit von Blau in Blaßgelb titriert. Die gesamte Kochdauer beträgt etwa 1 Min. Die nach der Gleichung $y = \frac{25 + x}{25x + 1}$ berechneten Werte[1]) stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein, so daß sich nach dieser Formel eine Tabelle zur Umrechnung der Titrationsergebnisse auf Glucosegehalt der Lösung aufstellen läßt. — Im Bereich von 0,35—2,00 *ccm* stehen der Verbrauch an Lösung in Kubikzentimetern (x) und der Glucosegehalt in *mg*/*ccm* (y) in der im Original enthaltenen, aus den experimentellen Daten ermittelten Tabelle in einfacherer Beziehung zueinander als nach der allgemeinen Formel. In den erwähnten Grenzen der Tabelle wird die Beziehung zwischen x und y durch die Formel $(x - 0{,}04)(y - 0{,}04) = 1{,}0016$ ausgedrückt. In diesen Fällen ist das Produkt xy eine konstante Größe.

Die colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Harnstoffmengen von W. Brandt[2]) beruht darauf, daß der Harnstoff in stark schwefelsaurer Lösung mit einer bekannten Nitritmenge umgesetzt wird. Mit dem unverbrauchten Nitrit wird Sulfanilsäure in

[1]) y = *mg* Glucose/*ccm* der Lösung; x = *ccm* der zur Titration verbrauchten Lösung. — [2]) Mikrochemie **22**, 181 (1937).

Gegenwart von Natriumacetat diazotiert und das Diazoniumsalz mit α-Naphthylamin gekuppelt. Der entstehende Azofarbstoff wird colorimetriert. — Reagenzien: 1. Von einer 0,2%igen Lösung von Kaliumnitrit p. a. werden 10 *ccm* auf 100 *ccm* aufgefüllt. 2. 100 *g* Natriumacetat, kryst. p. a. Merck, in 100 *ccm* Wasser gelöst; 20 *ccm* davon werden mit 30 *ccm* Wasser verdünnt. 3. 0,5 *g* Sulfanilsäure p. a. Merck in 1 Liter Wasser gelöst. 4. 0,5 *g* α-Naphthylamin p. a. Merck werden mit 2,5 *ccm* reinstem Eisessig versetzt und mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die Lösungen (1) bis (4) sind möglichst frisch zu bereiten. 5. 50%ige Schwefelsäure. — Ausführung: 1 *ccm* Harnstofflösung mit 1—20 γ Harnstoff/*ccm* wird mit 0,5 *ccm* (5) und 0,1 *ccm* (1) versetzt; letzteres wird am besten aus einer Blutzuckerpipette unter Ausspülen mit der schwefelsauren Harnstofflösung hinzugegeben. Diese Mischung wird in einem verkorkten Reagensglas auf 4 Stdn. in einen Thermostaten von 25° gebracht und mit 5 *ccm* (2) vermengt. Nach genau 10 Min. wird die Mischung mit 2 *ccm* (3), nach weiteren 15 Min. mit 1 *ccm* (4) versetzt. Die drei letztgenannten Lösungen haben sich vor der Zugabe schon einige Zeit im Thermostaten befunden. Binnen 10 Min. nach Zusatz von (4) ist die rote Färbung vollständig entwickelt. Die Farbstärke wird im Leitz-Photometer bei 3 *cm* Schichtdicke unter Vorschaltung des grünen Filters Nr. 530 gemessen. Nach Herstellung jeder neuen Reagenziencharge wird eine Eichkurve ermittelt, mit deren Hilfe sich Konzentrationen bis zu 20 γ Harnstoff/*ccm* gut bestimmen lassen. Die Fehlergrenze beträgt 5%. Je 100 γ Eieralbumin, Kreatin, Glykokoll und Harnsäure auf eine Lösung von 20 γ bzw. 0 γ Harnstoff stören die Reaktion nicht.

P. Haas.

Pflanzenphysiologische Mikrochemie. Bei der Mikrobestimmung der Pektinstoffe von S. M. Strepkov[1]) werden diese Substanzen aus dem Probematerial (z. B. Obst) mit 0,5%iger Oxalsäurelösung extrahiert; der Methyläther der Pektinsäure wird bei Zimmertemperatur mit Natronlauge verseift. Der entstandene Methylalkohol wird nach dreimaliger Destillation mit Chromschwefelsäure oxydiert und der Bichromatüberschuß jodometrisch bestimmt. 1 *ccm* 0,05 n-Kaliumbichromatlösung entspricht 0,267 *mg* Methylalkohol.

Reagenzien: 1. 0,5%ige Oxalsäurelösung. 2. 10%ige Natronlauge. 3. 10%ige Schwefelsäure. 4. Konz. Schwefelsäure. 5. 0,05 n-Kaliumbichromatlösung. 6. 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung. 7. 5%ige Jodkaliumlösung. 8. 1%ige Stärkelösung. — Ausführung: Die Probe, die 0,5—25 *mg* Pektinstoffe enthält, wird mit 25 *ccm* siedender Lösung (1) 30 Min. lang digeriert. Dann wird die Lösung abgesaugt, der Rückstand mit 15—20 *ccm* heißem Wasser ausgewaschen und neuerlich mit 25 *ccm* (1) 20 Min. lang digeriert. Nach Absaugen und Auswaschen des Rückstandes mit heißem Wasser werden die Filtrate in einem 100 *ccm*-Meßkölbchen gesammelt und die Lösung wird nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt. 50 *ccm* des Filtrates werden mit 10 *ccm* (2) durchgemischt

[1]) Botan. Arch. 38, 399 (1937).

und 10 Min. stehen gelassen. Man fügt nach dem Verseifen 5 *ccm* (3) hinzu, rührt vorsichtig um und destilliert. Das Übergegangene (30 *ccm*) wird in den Destillierkolben zurückgebracht und nach Zusatz von 5 bis 6 Tropfen (2) und (3) neuerlich destilliert, bis 20 *ccm* Destillat übergegangen sind. Bei einer dritten Destillation werden 9 *ccm* Destillat in einem 10 *ccm*-Meßkölbchen gesammelt und zur Marke aufgefüllt. — Vor der Bestimmung des Methylalkohols wird das Oxydationsgemisch bereitet: Man mißt aus einer Mikrobürette genau 2 *ccm* (5) in ein Reagensglas ein und fügt vorsichtig, die Wände entlang, 2 *ccm* (4) hinzu. Nach dem Erkalten werden in dieses Reagensglas mit einer Mikropipette 2,00 *ccm* des dritten Destillates gebracht und bei Zimmertemperatur 10 Min. stehen gelassen. Man versetzt mit 10 *ccm* Wasser, 2 *ccm* (7) und mischt gut durch. Das freie Jod wird nach Zusatz von 2 Tropfen (8) mit (6) titriert.

Der Methylalkoholgehalt (x) in 100 *ccm* der zu untersuchenden Lösung ergibt sich aus der Formel $x = 2{,}67\ n$[1]). Bei der orientierenden Bestimmung des Gehaltes an Pektinstoffen wird die ermittelte Methylalkoholmenge mit 10 multipliziert, also ist Pektin $= n \times 26{,}7$; bei der endgültigen Bestimmung wird statt 10 (vorläufig) ein Umrechnungskoeffizient eingesetzt, der je nach der Frucht empirisch ermittelt worden ist, z. B. ist der Koeffizient für den Apfel = 9,47, für die Futterrübe = 11,24 usw. — Bei dieser Methode wird der Einfluß fremder reduzierender Stoffe sehr stark verringert.

Die Reaktion des Sparteins mit EisenIII-salzen von A. Martini[2]) läßt sich auch zum Eisennachweis im Pflanzengewebe verwenden. P. Haaş.

---

[1]) n = *ccm* (6). — [2]) Mikrochim. Acta **1**, 164 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **115**, 381 (1938/39).

Über die Empfindlichkeit der Kalium-Reaktion nach de Koninck und die Höhe des K_2O-Faktors bei der Mikrokaliumbestimmung nach Kramer und Tisdall.

Von

A. Kawe, Stuttgart.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig.

[Eingegangen am 18. November 1938.]

Die Mikromethode für die Bestimmung von Kalium wurde von B. Kramer und F. F. Tisdall[1]) zuerst für die Kaliumbestimmung im Blut benutzt. Der von den beiden Autoren angewendete Faktor für 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung beträgt 0,171 *mg* K_2O bei einer Zusammensetzung des Niederschlages von $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$. Neuerdings gewinnt die Messung von Kalium in kleinsten Mengen für die Untersuchung von Bodenlösungen und Bodenauszügen eine immer größere Bedeutung. B. Dirks und F. Scheffer[2]) benutzten die Methode nach Kramer und Tisdall, um Kalium in Bicarbonat- und Wasserauszügen des Bodens festzustellen und fanden für 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung den Faktor 0,180 *mg* K_2O. Dieser Faktor ist empirisch bestimmt worden; er wird bei geringen und stärkeren Konzentrationen gleichmäßig benutzt. Eine Anzahl weiterer Forscher hat sich mit der Höhe des K_2O-Faktors und der Zusammensetzung des Niederschlages beschäftigt. Nach K. K. Gedroiz[3]) hat der Niederschlag von Kaliumnatriumkobaltihexanitrit die Zusammensetzung $KNa_2Co(NO_2)_6$. Von F. P. Treadwell[4]) wird die Formel mit $K_2NaCo(NO_2)_6$ angegeben und nach H. Biltz[5]) hat der Niederschlag die Zusammensetzung $K_3Co(NO_2)_6$. Margarete v. Wrangell und H. Beutelspacher[6]) untersuchten die Zusammensetzung des Komplexsalzes bei der von Kramer

[1]) Journ. of Biol. Chem. **46**, 339 (1921); vgl. auch diese Ztschrft. **90**, 403, 417 (1932). — [2]) Landw. Jahrb. **67**, 779 (1928); vgl. auch diese Ztschrft. **90**, 475 (1932). — [3]) Chemische Bodenanalyse, Verl. Bornträger (1926). — [4]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 14. Aufl., S. 296 (1930). — [5]) Qualitative Analyse anorganischer Substanzen, 11. u. 12. Aufl., S. 51 (1928). — [6]) Diese Ztschrft. **90**, 401 (1932).

und Tisdall angegebenen Arbeitsweise bei Gegenwart von Natrium-Salzen im Überschuß. Sie fanden, daß die Zusammensetzung der Formel $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$ entspricht. F. Alten, H. Weiland und B. Kurmies[1]) stellten fest, daß der Niederschlag, in mit Natriumchlorid gesättigter Lösung gefällt, die bereits von G. Jander und H. Faber[2]) angegebene Zusammensetzung von $K_3Co(NO_2)_6 . Na_3Co(NO_2)_6$ besitzen soll. Von J. Tischer[3]) wurden Werte für Natrium gefunden, die höher sind als diejenigen, die der Formel $K_2NaCo(NO_2)_6$ entsprechen. Es wurde aber colorimetrisch gearbeitet und nicht titrimetrisch. Nach W. Selke[4]) soll die Zusammensetzung des Niederschlages bei verschiedenen Kalium-Konzentrationen nicht einheitlich sein.

Die oben genannten Autoren finden für die Zusammensetzung des Niederschlages verschiedene Formeln und geben für die Berechnung von K_2O keinen einheitlichen Faktor an. Da nun der Verfasser dieser Arbeit nach einer brauchbaren Methode für die Bestimmung kleiner Kalium-Mengen in Bodenlösungen und Bodenauszügen suchte, wurde diese Frage einer weiteren Prüfung unterzogen.

Da Bodenlösungen nur etwa 2—50 *mg* K_2O im Liter enthalten, wurde die von Kramer und Tisdall benutzte Kalium-Reaktion nach L. L. de Koninck[5]) zunächst auf ihre Empfindlichkeit geprüft, um auf diesem Wege die Brauchbarkeit der Reaktion für den genannten Zweck zu ermitteln. Für die Untersuchung der Empfindlichkeit der Kalium-Reaktion wurden Reagensgläser mit eingeschliffenem Stopfen benutzt, und es wurde in einem Gesamtvolumen von 4,0 *ccm* 5 Min. nach der Fällung festgestellt, ob beim Beobachten gegen eine schwarze Wand eine mit dem Auge erkennbare Trübung aufgetreten war oder nicht. Als Vergleichslösungen wurden acht verschiedene Kaliumchlorid-Konzentrationen angewendet, die aus einer Kaliumchlorid-Stammlösung von 2 *g* K_2O im Liter (= 3,1660 *g* KCl) hergestellt worden waren. Es enthielt demnach 1 *ccm* dieser Stammlösung genau 2,0 *mg* K_2O. Als Kaliumchlorid wurde Kaliumchlorid pro analysi (E. Merck) benutzt, das außerdem noch bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war. Das angewendete Reagens wurde genau nach der Vorschrift von Kramer und Tisdall[6]) angesetzt (vgl. weiter unten, S. 390).

Die acht Vergleichslösungen wurden in 100 *ccm*-Meßkolben aus Jenaer Glas nach folgender Vorschrift hergestellt.

---

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **32**, 171 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. **100**, 46 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **173**, 225 (1928); vgl. diese Ztschrft. **76**, 469 (1929); **82**, 190 (1930); **98**, 391, 392 (1934). — [3]) Biochem. Ztschrft. **238**, 148 (1931); vgl. auch diese Ztschrft. **90**, 75, 78 (1932). — [4]) Landw. Vers.-St. **114**, 321 (1933); vgl. diese Ztschrft. **110**, 136 (1937); **82**, 190 (1930). — [5]) Diese Ztschrft. **20**, 390 (1881). — [6]) L. Pinkussen, Mikromethodik, 5. Aufl., S. 98 (1930).

Übersicht I.

Nr.	*ccm* Stammlösung	1 *ccm* Vergleichslösung enthält *mg* K_2O	Entsprechende Konzentration der Bodenlösung *mg* K_2O/Liter
1	0,1 *ccm* auf 100	0,002	0,1
2	0,5 „ „ 100	0,01	0,5
3	1,0 „ „ 100	0,02	1,0
4	2,0 „ „ 100	0,04	2,0
5	4,0 „ „ 100	0,08	4,0
6	8,0 „ „ 100	0,16	8,0
7	10,0 „ „ 100	0,20	10,0
8	20,0 „ „ 100	0,40	20,0*)

*) Beispiel für die Berechnung der entsprechenden Konzentrationen der auf $^1/_{10}$ eingedampften Bodenlösung. In 2,0 *ccm* (= 1 *ccm* Vergleichs-Lösung + 1 *ccm* Wasser) sind enthalten 0,40 *mg* K_2O. In 2,0 *ccm* vor dem Eindampfen: 0,40:10 = 0,04 *mg* K_2O, in 1000 *ccm* vor dem Eindampfen: 0,04 . 500 = 20 *mg* K_2O.

Von diesen acht Vergleichslösungen wurde für die Bestimmung der Empfindlichkeit der Kalium-Reaktion je 1 *ccm* mit je 1 *ccm* Wasser oder 1 *ccm* Äthylalkohol versetzt, das Kalium mit genau 2 *ccm* Reagens tropfenweise gefällt und das Reagensglas gut umgeschwenkt, um eine gleichmäßige Konzentration zu erzielen. Nach genau 5 Min. wurde beobachtet, in welchen Röhrchen im Vergleich zu einem mit Wasser angesetzten Blindversuch eine Trübung entstanden war. Zunächst wurde ein Versuch mit Zusatz von je 1 *ccm* Wasser durchgeführt, und zwar mit 3facher Wiederholung. Die Ergebnisse sind in Übersicht II wiedergegeben.

Übersicht II.

Nr.	K_2O in 1 *ccm* Vergleichs-Lösung *mg*	Angewendete Menge Vergleichs-Lösung *ccm*	Wasser-Menge *ccm*	Reagens Menge *ccm*	Empfindlichkeit	Niederschlag (Trübung) nach 5 Min.
1	0,002	1	1	2	1 : 2000000	Nein
2	0,01	„	„	„	1 : 400000	Nein (nach $1^1/_2$ Stdn.)
3	0,02	„	„	„	1 : 200000	Nein (nach 30 Min.)
4	0,04	„	„	„	1 : 100000	Ja (nach 4 Min.)
5	0,08	„	„	„	1 : 50000	Ja („ 3 „)
6	0,16	„	„	„	1 : 25000	Ja („ $1^1/_2$ „)
7	0,20	„	„	„	1 : 20000	Ja (sofort)
8	0,40	„	„	„	1 : 10000	Ja („)

Die Empfindlichkeit der Reaktion liegt also bei 1:100000, was nach der Übersicht I (siehe S. 387) einer ursprünglichen Konzentration der Bodenlösung von 2 *mg* K_2O je Liter entsprechen würde. Nach E. Biilmann[1]) soll die Reaktion eine Empfindlichkeit von 1:27568 besitzen, jedoch wurde als Reagens von E. Biilmann eine 10%ige Lösung von Natriumkobaltinitrit $[Na_3Co(NO_2)_6]$ benutzt und die Trübung sofort beobachtet. Nach 30 Min. wurde auch im Reagensglas Nr. 3 mit 0,02 *mg* K_2O eine Trübung festgestellt, entsprechend einer Konzentration von 1,0 *mg* K_2O im Liter Bodenlösung. Es geht daraus hervor, daß Bodenlösungen und Bodenauszüge mit einer ursprünglichen Konzentration von 1 *mg* K_2O je Liter nach dem Eindampfen auf $^1/_{10}$ des Volumens noch einen Niederschlag von Kaliumnatriumkobaltihexanitrit ergeben müssen, wenn von diesen 2 *ccm* mit 2 *ccm* Reagens versetzt werden. Diese Tatsache wurde von dem Verfasser dieser Arbeit durch zahlreiche Analysen von Bodenlösungen bestätigt[2]).

Nach $1^1/_2$ Stdn. war sogar im Reagensglas Nr. 2 mit 0,01 *mg* K_2O eine schwache Trübung zu erkennen, wenn eine Blindbestimmung mit destilliertem Wasser + Reagens zum Vergleich daneben gehalten wurde. Die entsprechende Konzentration der Bodenlösung würde nach Übersicht I (S. 387) 0,5 *mg* K_2O je Liter betragen. Diese geringe Niederschlagsmenge von 0,01 *mg* K_2O ist jedoch mit der Mikromethode von Kramer und Tisdall titrimetrisch nicht mehr zu bestimmen, wie auch aus dem weiteren Verlauf dieser Arbeit noch hervorgehen wird. Weiterhin wird gezeigt werden, daß Konzentration Nr. 3 (= 0,02 *mg* K_2O) nur annähernd, Konzentration Nr. 4 (= 0,04 *mg* K_2O) im Widerspruch zu der Feststellung anderer Autoren[3]) dagegen noch mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Nach Untersuchungen von W. C. Bray[4]) und L. T. Bowser[5]) soll die Empfindlichkeit der Kalium-Reaktion nach de Koninck durch Zusatz von 95%igem Äthylalkohol erheblich gesteigert werden. Zur Nachprüfung dieser Angabe wurde der in Übersicht III (S. 389) dargestellte Versuch durchgeführt.

Wie aus Übersicht III hervorgeht, wurde durch Zusatz von 1 *ccm* 95%igem Alkohol die Empfindlichkeit der Kalium-Reaktion scheinbar von 1:100000 auf 1:400000 gesteigert, doch war dieses ein Trugschluß. Beim Ansetzen eines Blindversuches mit 1 *ccm* Wasser + 1 *ccm* Alkohol stellte sich nämlich nach Zusatz von 2,0 *ccm* Reagens ebenfalls eine Trübung

[1]) Diese Ztschrft. **39**, 284, 288 (1900). — [2]) A. Kawe, Ztschrft. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde A **43**, 69 (1936). — [3]) Margarete v. Wrangell und H. Beutelspacher, diese Ztschrft. **90**, 403 (1932). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 611, 621, 623 (1909); vgl. auch diese Ztschrft. **70**, 397 (1927). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 78 (1910); **33**, 1566 (1911); vgl. auch diese Ztschrft. **59**, 154 (1920); **98**, 391 (1934).

heraus. As Ursache dafür wurde ein geringer Ammoniak-Gehalt des Alkohols festgestellt, der mit dem Reagens ebenfalls einen gelben Niederschlag, nämlich einen solchen von Ammoniumnatriumkobaltihexanitrit ergibt. Aus diesem Grunde ist das Ergebnis nicht zu verwerten, und der Versuch soll später unter Verwendung von absolutem Alkohol Merck, pro analysi wiederholt werden. Dabei ist es zweckmäßig, Reagens und Alkohol vor der Fällung im Verhältnis 2:1 zu mischen und nach 4—6 Stdn. zu filtrieren, um auf diese Weise Spuren von Kalium und Ammoniak, die im Alkohol vorhanden sein könnten, abzuscheiden. Der Alkohol wird in diesem Fall erst mit dem Reagens zugesetzt (1 *ccm* Vergleichslösung + 3 *ccm* Mischung).

Übersicht III.

Nr.	K_2O in 1 *ccm* Vergleichslösung *mg*	Angewandte Vergleichslösung *ccm*	Alkohol (96%ig) *ccm*	Reagenszusatz *ccm*	Empfindlichkeit	Niederschlag (Trübung) nach 5 Min.
1	0,002	1	1	2	1:2000000	Nein (nach 10 Min.)
2	0,01	„	„	„	1: 400000	Ja (nach 2 Min.)
3	0,02	„	„	„	1: 200000	Ja (sofort)
4	0,04	„	„	„	1: 100000	Ja („)
5	0,08	„	„	„	1: 50000	Ja („)
6	0,16	„	„	„	1: 25000	Ja („)
7	0,20	„	„	„	1: 20000	Ja („)
8	0,40	„	„	„	1: 10000	Ja („)

Im Zusammenhang mit obigen Versuchen wurden Krystalle des Niederschlages in den einzelnen Konzentrationen mikroskopisch untersucht. Es zeigte sich, daß beim Zusatz von Wasser die Krystalle zu Büscheln und Ketten vereinigt waren, während sie bei Zusatz von Alkohol als einzelne Würfel nebeneinander lagen. Außerdem konnte eine deutliche Abnahme der Krystallgröße mit fallender Kaliumchlorid-Konzentration beobachtet werden.

Nachdem festgestellt war, daß die Empfindlichkeit der Kaliummethode nach A. Kanitz für die Fällung des Kaliums in Bodenlösungen und Bodenauszügen ausreichend ist, wurde die Frage nach der Höhe und Konstanz des Faktors für die Berechnung von K_2O und in Verbindung damit die Zusammensetzung des Niederschlages näher untersucht. Als Arbeitsvorschrift wurden die Angaben von Kramer und Tisdall[1] benutzt, und zwar wurde zunächst auf dem von diesen Autoren angegebenen Faktor 0,71 *mg* K_2O für 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-

[1] L. Pincussen, Mikrochemie. 5. Aufl., S. 98. 1930.

Lösung gearbeitet. Nur in der Art des Dekantierens wurden wesentliche Abänderungen getroffen, auf die im Verlaufe dieser Arbeit noch näher eingegangen wird.

Die für die Untersuchung erforderlichen Vergleichslösungen wurden aus der bereits oben (S. 386) erwähnten Kaliumchlorid-Stammlösung nach folgender Übersicht IV hergestellt:

Übersicht IV.

Nr.	*ccm* Stammlösung	1 *ccm* Vergleichslösung enthält *mg* K_2O	Entsprechende Konzentration der Bodenlösung *mg* K_2O/Liter
1	0,2 *ccm* auf 100	0,004	0,2
2	0,5 „ „ 100	0,01	0,5
3	2,0 „ „ 100	0,04	2,0
4	5,0 „ „ 100	0,10	5,0
5	10,0 „ „ 100	0,20	10,0
6	20,0 „ „ 100	0,40	20,0
7	30,0 „ „ 100	0,60	30,0
8	40,0 „ „ 100	0,80	40,0

Von diesen acht Vergleichslösungen wurde je 1 *ccm* mit einer amtlich geeichten Vollpipette in spitze Jenaer Zentrifugengläschen von etwa 25 *ccm* Inhalt und 22 *mm* lichter Weite gebracht und mit je 1 *ccm* destilliertem Wasser versetzt, so daß in jedem Gläschen ein Gesamtvolumen von 2,0 *ccm* vorhanden war. Nun wurden aus einer Bürette tropfenweise je 2 *ccm* des filtrierten Reagenses zugesetzt; dann wurde gut umgeschwenkt. Um das Eindringen von Ammoniak und Ammoniumsalzen aus der Luft zu verhindern, wurden die Zentrifugengläschen mit Gummistopfen gut verschlossen. Das Reagens wurde genau nach der Vorschrift von Kramer und Tisdall hergestellt und im Eisschrank aufbewahrt. Die zum Ansetzen des Reagenses erforderlichen Chemikalien waren sämtlich pro analysi (E. Merck).

Herstellung des Reagenses.

Lösung A: 10 *g* Kobaltnitrat + 20 *ccm* Wasser + 5 *ccm* Eisessig.
Lösung B: 48 *g* Natriumnitrit + 72 *ccm* Wasser.

Zur Lösung A (= 31,5 *ccm*) gibt man 84 *ccm* Lösung B und saugt im Erlenmeyerkolben mit der Wasserstrahlpumpe 2—3 Stdn. Luft hindurch, bis die Stickoxyde bis auf geringe Mengen entfernt sind. Der dabei auftretende chemische Vorgang besteht nach H. Riehm[1]) darin, daß KobaltII durch salpetrige Säure zu KobaltIII oxydiert wird. Dabei

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **39**, 28, 31 (1935); vgl. diese Ztschrft. **110**, 138 (1937).

wird Stickoxyd frei und geht durch Luftsauerstoff in Stickstoffdioxyd über.

Die weitere Bestimmung des Kaliums erfolgt, nachdem die Zentrifugengläschen 2—3 Stdn. im Eisschrank oder bei Zimmertemperatur über Nacht gestanden haben. Zur Entfernung des überschüssigen Reagenses werden die Gläschen auf einer Waage mit etwas destilliertem Wasser austariert und dann 5 Min. bei 3000 Umdrehungen je Minute ausgeschleudert, wobei sich der gelbe Niederschlag in der Spitze des Gläschens absetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird nun mit einem unten umgebogenen Capillarheber an einer Wasserstrahlpumpe bis auf einen kleinen Rest vorsichtig abgesaugt und der Niederschlag danach durch Umschwenken des Gläschens vom Boden völlig aufgewirbelt. Jetzt werden wieder auf der Waage etwa 4—5 *ccm* kaltes destilliertes Wasser zum Dekantieren zugesetzt; nun wird zur Erreichung einer gleichmäßigen Konzentration des noch vorhandenen Reagenses ein zweites Mal umgeschwenkt und abermals 5 Min. bei 3000 Umdrehungen geschleudert. Zur quantitativen Entfernung des Reagenses muß insgesamt 5mal in der angegebenen Weise dekantiert, geschleudert und abgesaugt werden. In der ursprünglichen Arbeitsvorschrift von Kramer und Tisdall[1]) wird gesagt, daß man das Dekantierwasser nach dem Abhebern vorsichtig zugeben müsse, ohne dabei den Niederschlag aufzuwirbeln. Der Verfasser dieser Arbeit steht jedoch auf dem Standpunkt, daß ein Niederschlag nur dann dekantiert werden kann, wenn dessen sämtliche Teilchen mit der Waschflüssigkeit auch in Berührung kommen. Das wird aber nur erreicht, wenn man den Niederschlag richtig vom Boden aufwirbelt. Nur dann ist es möglich, das zwischen den einzelnen Krystallen des Niederschlages eingeschlossene konzentrierte Reagens durch 5maliges Dekantieren quantitativ zu entfernen. Das zweite Umschwenken nach Zugabe des Dekantierwassers ist deshalb erforderlich, um innerhalb der Flüssigkeit eine gleichmäßige Verdünnung des Reagenses zu erreichen. Wird dieses zweite Umschwenken, das von Kramer und Tisdall ebenfalls unterlassen worden ist, nicht ausgeführt, dann bleibt stets ein Teil des schweren Reagenses in der Spitze des Gläschens stehen und wird selbst durch 5maliges Dekantieren nicht restlos entfernt. Und da das Reagens von der Herstellung einen Gehalt von etwa 7% Natriumnitrat besitzt, entstehen beim späteren Titrieren mit 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung und Zusatz von Schwefelsäure geringe Mengen von Salpetersäure, die einen Teil des Niederschlages oxydieren. Auf diese Weise wird ein erheblicher und ungleichmäßiger Fehler verursacht. Es wird weniger Kaliumpermanganat verbraucht und daher kommt ein höherer Faktor für K_2O heraus.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **46**, 341 (1921); vgl. auch diese Ztschrft. **90**, 403. 417 (1932).

Die Gefahr, daß durch das Dekantierwasser ein Teil des Niederschlages in Lösung gehen könnte, ist deshalb nicht vorhanden, weil bis zum 4. Dekantieren noch etwas Reagens und damit $Na_3Co(NO_2)_6$ zugegen ist. Beim Zusetzen des Dekantierwassers ist es unbedingt erforderlich, auch die innere Wand des Zentrifugengläschens durch Abspritzen mit destilliertem Wasser vom Reagens zu befreien, um einen späteren Fehler beim Titrieren zu vermeiden. Schließlich ist es zweckmäßig, daß die benutzten Zentrifugengläschen ungefähr das gleiche Gewicht besitzen, damit die Menge des beim Austarieren zugesetzten Dekantierwassers keine zu großen Unterschiede zeigt. Nur so ist es möglich, die Niederschläge der einzelnen Gläschen einer Serie gleichmäßig gut zu dekantieren. Das Dekantieren des Niederschlages ist deshalb besonders eingehend dargestellt worden, weil der Verfasser in der Art des Dekantierens, wie es von Kramer und Tisdall zuerst vorgeschrieben worden ist, den Grund für die schlechte Übereinstimmung der von verschiedenen Forschern gefundenen Faktoren sieht. Auf Einzelheiten dieses Problems soll noch im weiteren Verlauf dieser Arbeit eingegangen werden.

Nach dem 5. Abhebern muß der Niederschlag sofort mit 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung, die mit einer amtlich geeichten Mikrobürette zugegeben wird, titriert werden, da er sich sonst zersetzt und zu niedrige Kaliumwerte ergibt. Die Menge an 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung muß der Stärke des Niederschlages angepaßt sein. Ein zu großer Überschuß an 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung ist zu vermeiden, da die Lösung dann beim Zurücktitrieren mit einem Überschuß von 0,02 n-Oxalsäure-Lösung nicht sofort klar wird. Nach Zusatz von 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung wird in das Zentrifugengläschen 1 *ccm* 20%ige Schwefelsäure pro analysi gegeben, mit einem dünnen Glasstab gut umgerührt und unter weiterem Umrühren genau $1^1/_2$ Min. in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Bei längerem Erhitzen als $1^1/_2$ Min. zersetzt sich ein Teil des Permanganats unter Verlust von Sauerstoff und täuscht später einen zu hohen Verbrauch an 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung und somit einen zu hohen K_2O-Wert vor. (Der Verfasser erhitzte 10 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung + 2 *ccm* 20%ige Schwefelsäure pro analysi 10 Min. im siedenden Wasserbad, titrierte mit 10 *ccm* 0,02 n-Oxalsäure-Lösung im Überschuß zurück und mußte dann bis zur Rotfärbung noch 0,80 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung zugeben. In Wirklichkeit hätte man nur 0,03—0,05 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung als Umschlagswert verbrauchen dürfen, was auch erreicht wird, wenn man $1^1/_2$ Min. erhitzt.) Verschwindet die rote Färbung des Kaliumpermanganats beim ersten Erhitzen, dann hat es nicht ausgereicht, und man muß sofort noch einige Kubikzentimeter 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung nachgeben. Während des Erhitzens wird das Kaliumnatriumcobaltihexanitrit

zersetzt und das Nitrit zu Nitrat oxydiert. Dabei wird eine bestimmte Menge 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung verbraucht, die durch Zurücktitrieren mit 0,02 n-Oxalsäure-Lösung bestimmt wird.

Zu diesem Zwecke wird die 0,02 n-Oxalsäure-Lösung mit einer Mikrobürette[1]) im Überschuß zugegeben und das Gläschen zum zweiten Mal für etwa 1 Min. in das siedende Wasserbad gestellt, wobei die Lösung völlig klar werden muß. Wird die Lösung nicht klar, dann hat die Oxalsäure nicht ausgereicht und man gibt noch etwas hinzu. Darauf titriert man mit 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung, die mindestens $^1/_2$ Min. bleiben soll. Die Differenz zwischen der gesamten Menge an 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung und der zurücktitrierten Oxalsäure-Lösung ist zur Oxydation des Kaliumnatriumcobaltihexanitrits verbraucht worden. Aus dem Verbrauch an 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung wird nun die äquivalente Menge an K_2O berechnet. Dabei entspricht nach Kramer und Tisdall 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung = 0,171 *mg* K_2O. Dieser Wert wurde auch bisher vom Verfasser benutzt und bei den vorliegenden Untersuchungen zunächst eingesetzt.

Die Einstellung der 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung geschieht gegen Kaliumtetraoxalat pro analysi vom Molekulargewicht 254,159 ($0{,}02\ n - \frac{254{,}159}{200} = 1{,}2709\ g/\text{Liter}$). Die 0,02 n-Oxalsäure-Lösung läßt sich am schnellsten aus der Fixanal-Substanz herstellen. Es ist zweckmäßig, die 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung und 0,02 n-Oxalsäure-Lösung genau auf 0,02 n zu bringen, um das Rechnen mit Faktoren zu vermeiden. Die 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung kann man dadurch haltbarer machen, daß man sie nach dem Ansetzen bis eben zum Aufkochen erhitzt. Um nach der Einstellung zu kontrollieren, ob die beiden Lösungen genau 0,02 n sind, erhitzt man 2 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung mit 1 *ccm* 20%iger Schwefelsäure $1^1/_2$ Min. im siedenden Wasserbad, gibt einen Überschuß von 2 *ccm* 0,02 n-Oxalsäure-Lösung hinzu und erhitzt wieder für etwa 1 Min. im Wasserbad. Darauf titriert man mit 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung. Falls die Lösungen genau auf 0,02 n eingestellt sind, darf man bei dieser Probe höchstens 0,03 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung verbrauchen, was dem sogenannten Titrationsumschlag oder Umschlagswert entspricht. Bei der Durchführung von Kalium-Mikrobestimmungen ist dieser Umschlagswert in dem bei jeder Versuchsreihe neu zu bestimmenden Blindwert enthalten und wird dann mit letzterem von dem Kaliumpermanganat-Verbrauch abgezogen, um absolute Werte zu erhalten.

In der oben beschriebenen Weise wurden nun zur Prüfung des K_2O-

[1]) Amtlich geeicht.

Faktors die in Übersicht IV (S. 390) angegebenen Vergleichslösungen auf den Gehalt an Kalium analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in der folgenden Übersicht V wiedergegeben. Dabei wurde für die Berechnung von K_2O nach Kramer und Tisdall für 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung der Faktor 0,171 *mg* K_2O benutzt. Der Blindwert wurde mit 0,05 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung ermittelt und in Abzug gebracht.

Übersicht V.

Nr.	Gehalt an K_2O *mg*	$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Oxalsäure-Lösung *ccm*	$KMnO_4$-Lösung *ccm*	0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung *ccm*	0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung — Blindw. *ccm*	K_2O gefunden *mg*
1	Blindversuch	2	— 2	+ 0,05	0,05	—	—
2	0,01	2	— 2	+ 0,08	0,08	0,03	0,005
3	0,04	2	— 2	+ 0,32	0,32	0,27	0,046
4	0,10	2	— 2	+ 0,67	0,67	0,62	0,11
5	0,20	2	— 2	+ 1,29	1,29	1,24	0,21
6	0,40	4	— 2	+ 0,64	2,64	2,59	0,44
7	0,60	4	— 2	+ 1,87	3,87	3,82	0,65
8	0,80	6	— 2	+ 1,24	5,24	5,19	0,89

Wie aus den gefundenen K_2O-Zahlen zu ersehen ist, liegen sämtliche Werte zu hoch, wenn zur Berechnung für 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung der Faktor 0,171 *mg* K_2O angenommen wird. Aus diesem Grunde wurden die Vergleichslösungen Nr. 4—8 noch zweimal in der gleichen Weise auf K_2O untersucht; dabei wurden folgende Werte gefunden:

Übersicht VI.

Nr.	Gehalt an K_2O *mg*	K_2O 1. Versuch *mg*	K_2O 2. Versuch *mg*	K_2O 3. Versuch (Übersicht V) *mg*	K_2O Mittel aus 3 Versuchen *mg*
4	0,10	0,11	0,10	0,11	0,11
5	0,20	0,23	0,22	0,21	0,22
6	0,40	0,44	0,44	0,44	0,44
7	0,60	0,65	0,65	0,65	0,65
8	0,80	0,86	0,88	0,89	0,88

Aus Übersicht VI geht eindeutig hervor, daß die gefundenen K_2O-Werte bei Anwendung des Faktors 0,171 für 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung gleichmäßig um etwa 10% höher liegen als die in den Vergleichslösungen zugefügte Menge an K_2O. Ein Arbeitsfehler scheidet

deshalb aus, weil sich dieser bei kleinen K_2O-Mengen stärker auswirken müßte als bei großen, was hier aber nicht der Fall ist. Der Fehler muß daher im Faktor begründet sein, und zwar muß der Faktor entsprechend um etwa $^1/_{11}$ seines Wertes niedriger liegen, das wäre 0,1713 — 0,0155 = 0,156. Dieser Wert 0,156 wird aber durch die Ausrechnung der Analysen in Übersicht VII auf 0,157 berichtigt.

Übersicht VII.

K_2O-Menge in der Vergleichslösung *mg*	0,02 n-$KMnO_4$-Lösung im Mittel *ccm*	Faktor für 1 *ccm* 0,02 n-$KMnO_4$-Lösung	
0,10	0,63	0,10 : 0,63 = 0,159	
0,20	1,28	0,20 : 1,28 = 0,156	
0,40	2,56	0,40 : 2,56 = 0,156	Mittel = **0,157**
0,60	3,82	0,60 : 3,82 = 0,157	
0,80	5,14	0,80 : 5,14 = 0,156	

Der gefundene Wert von 0,157 *mg* K_2O für 1 *ccm* 0,02 n-$KMnO_4$-Lösung stimmt mit dem aus der Gleichung zu errechnenden theoretischen Werte 0,157 genau überein, wobei der Niederschlag mit der Formel $K_2NaCo(NO_2)_6$ in Rechnung gestellt wird:

$$5\ K_2NaCo^{III}(NO_2)_6 \cdot H_2O + 12\ MnO_4' + 36\ H^{\cdot} = 10\ K^{\cdot} + 5\ Na^{\cdot} + 5\ Co^{\cdot\cdot\cdot} + 12\ Mn^{\cdot\cdot} + 30\ NO_3' + 23\ H_2O.$$

Demnach entspricht 1 *ccm* 0,02 n-$KMnO_4$-Lösung = $^1/_{300}$ Millimol Kalium-Ion. Daraus errechnet sich der theoretische Faktor für K mit 0,13035 und für K_2O mit 0,15701.

Es wurde nun weiter durch Untersuchung einer großen Anzahl von Vergleichslösungen mit Mengen von 0,10—1,0 *mg* K_2O festgestellt, daß der Faktor 0,157 richtig ist, und zwar auch dann, wenn die Untersuchungen von anderer Hand gemacht wurden. Allerdings ist es unbedingt erforderlich, daß die vom Verfasser angegebene Arbeitsvorschrift genau beachtet wird. Gleichzeitig dürfte damit bestätigt sein, daß das Kaliumnatriumcobaltihexanitrit die Zusammensetzung $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$ besitzt, da eine Abweichung des gefundenen Faktors 0,157 vom theoretischen Wert 0,157 nicht vorliegt. Diese Zusammensetzung des Niederschlages wurde auch bereits früher von anderen Autoren[1]) angegeben.

Die von E. A. Mitscherlich[2]) und früher auch von W. A. Drushel[3]) vertretene Ansicht, daß die Oxydation des Niederschlages

$$K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$$

[1]) E. A. Mitscherlich, K. Celichowsky und Hermann Fischer, Landw. Vers.-St. **76**, 139 (1912); vgl. diese Ztschrft. **51**, 698 (1912). — [2]) E. A. Mitscherlich und Hermann Fischer, Landw. Vers.-St. **78**, 75 (1912); vgl. diese Ztschrft. **52**, 587 (1913). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **48**, 53 (1909); vgl. auch diese Ztschrft. **98**, 391 (1934).

teilweise durch das Cobalti-Ion bestritten werde, das dabei selbst zu Cobalto-Ion reduziert werden soll, konnte demnach nicht bestätigt werden.

R. H. Adie und T. B. Wood[1]), die die maßanalytische Bestimmung des Kaliums als Kaliumnatriumcobaltinitrit zuerst vorgeschlagen haben, fanden als Zusammensetzung des Niederschlages ebenfalls

$$K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$$

und für 1 *ccm* 0,02 n-$KMnO_4$-Lösung gleichfalls den theoretischen Wert 0,157 *mg* K_2O.

Nach Feststellung von F. Alten, H. Weiland und B. Kurmies[2]) soll der Niederschlag, in mit Natriumchlorid gesättigter Lösung gefällt, der Formel $K_3Co(NO_2)_6 \cdot Na_3Co(NO_2)_6$ entsprechen. Zur Untersuchung dieser Frage des Einflusses von Natriumchlorid wurde je 1 *ccm* der Vergleichslösungen Nr. 5—8 vom Verfasser dieser Arbeit mit 1 *ccm* 20%iger Natriumchlorid-Lösung versetzt und das vorhandene Kalium mit je 2 *ccm* Reagens gefällt. Die Bestimmung von K_2O erfolgte in der bereits angegebenen Weise mit 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung. Die Ergebnisse finden sich in Übersicht VIII.

Übersicht VIII.

Nr.	K_2O *mg*	$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Oxalsäure-Lösung *ccm*	$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Verbrauch 0,02 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	K_2O gefunden *mg*
5	0,20	2	— 2	+ 1,35	1,35	0,21
6	0,40	4	— 2	+ 0,60	2,60	0,41
7	0,60	4	— 2	+ 1,84	3,84	0,60
8	0,80	6	— 2	+ 1,21	5,21	0,81

Die hier angegebenen K_2O-Werte sind das Mittel aus zwei Bestimmungen. Der Blindwert ist in Abzug gebracht. Wie aus den Zahlen hervorgeht, stimmt der Faktor 0,157 auch dann, wenn in der Lösung 10% Natriumchlorid zugegen sind, und der Niederschlag bleibt demnach unverändert. Diese Tatsache wurde auch bereits früher von Margarete v. Wrangell und H. Beutelspacher[3]) festgestellt.

Auch andere in Bodenlösungen und Bodenauszügen vorkommende Ionen, wie Ca, Mg, Fe, SO_4, Cl und NO_3, haben auf die Zusammensetzung des Kaliumnatriumcobaltinitrits keinen Einfluß, was auch von Margarete v. Wrangell und H. Beutelspacher[4]) sowie von B. Kramer[5])

[1]) Journ. Chem. Soc. London **77**, 1076 (1900); vgl. diese Ztschrft. **48**, 53 (1909). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **A 32**, 171, 179 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. **100**, 46 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **90**, 402 (1932). — [4]) Diese Ztschrft. **90**, 408/409 (1932). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **41**, 263, 267 (1920); vgl. auch diese Ztschrft. **90**, 403, 417 (1932).

bestätigt wurde. Störend wirken allein die Ammonium-Ionen, die man deshalb vor der Fällung entfernen muß.

Abschließend soll die von Kramer und Tisdall vorgeschlagene und vom Verfasser dieser Arbeit abgeänderte Mikro-Kaliumbestimmung noch einmal kurz dargestellt werden:

Es werden 50 *ccm* der Bodenlösung oder des Bodenauszuges in Porzellanschalen von 10 *cm* Durchmesser zur Vertreibung des Ammoniaks mit etwa 2 *ccm* 0,1 n-Natronlauge alkalisch gemacht. Um den Umschlag nach Alkalisch zu erkennen, wird zu Anfang ein ganz kleines Stück Lackmuspapier in die Porzellanschale gebracht. Bei stark sauren Bodenlösungen kommt es vor, daß 2 *ccm* 0,1 n-Natronlauge zur Neutralisation nicht ausreichen. Zur Zerstörung der in fast allen Bodenlösungen vorhandenen organischen Substanz werden noch 2 *ccm* Perhydrol (pro analysi) zugesetzt. Der Inhalt der Porzellanschale wird danach gut gemischt und auf dem Wasserbad eingedampft, wobei die Schale ab und zu vorsichtig umgeschwenkt wird. Nachdem alles Wasser verdampft ist, gibt man ein zweites Stückchen Lackmuspapier hinein, nimmt den Rückstand mittels einer Spritzflasche mit wenig destilliertem Wasser wieder auf und dampft ein zweites Mal bis zur Trockne ein. Jetzt wird ein drittes Stückchen Lackmuspapier zugegeben, ein zweites Mal mit wenig destilliertem Wasser aufgenommen und wieder bis zur Trockne eingedampft. Das wiederholte Eindampfen ist erforderlich, um das Ammoniak restlos zu entfernen. Kurz vor Beendigung des dritten Eindampfens werden unter Umschwenken etwa 10 Tropfen 10%ige Essigsäure pro analysi zugefügt, wobei das Lackmuspapier nach Rot umschlägt. Will man die Porzellanschale mit Rückstand über Nacht oder auch am Tage für längere Zeit stehen lassen, dann ist es nötig, sie mit Papier oder einem Uhrglas zu bedecken, um das Eindringen von Ammoniumsalzen zu verhindern. Die Porzellanschale mit dem trockenen Rückstand wird nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit genau[1]) 5,0 *ccm* destilliertem Wasser versetzt, das auf 200 *ccm* etwa 1 *ccm* 10%ige Essigsäure enthält. Danach wird der Inhalt der Schale mit einem sauberen und trockenen Gummiwischer gut verrieben, damit alle Salze des Rückstandes in Lösung gehen. Bevor man den Gummiwischer für die nächste Schale benutzt, muß er mit destilliertem Wasser abgespült und mit sauberem Filtrierpapier gut abgetrocknet werden, um eine Veränderung der Konzentration des Inhalts der nächsten Schale zu vermeiden. Der Schaleninhalt wird jetzt durch ein trockenes 7 *cm*-Filter (Schleicher & Schüll, Nr. 602 a) in ein sauberes und trockenes Jenaer Reagensglas filtriert. Läuft das Filtrat unklar durch, dann wird es in das Filter zurückgegossen und ein zweites Mal filtriert. Um eine Veränderung der Konzentration durch Verdunsten zu verhindern, werden die Trichter mit passenden Petrischalen abgedeckt.

[1]) Amtlich geeichte Pipette.

Vom Filtrat werden nun 2,0 *ccm* mit einer amtlich geeichten Vollpipette abgemessen und in ein Zentrifugengläschen mit halbspitzem Boden gebracht. Darauf gibt man aus einer Bürette 2,0 *ccm* des filtrierten Reagenses tropfenweise zu und schwenkt das Zentrifugengläschen zur Erreichung einer gleichmäßigen Konzentration vorsichtig um. Um eine quantitative Fällung des vorhandenen Kaliums als Kaliumnatriumcobaltinitrit [$K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$] zu erreichen, läßt man die Bestimmungen 2—3 Stdn. im Eisschrank oder an einem kühlen Ort über Nacht stehen. Dabei sind die Gläschen gut abzudecken, um das Eindringen von Ammoniak und Ammoniumsalzen aus der Luft zu verhindern.

Die Trennung des im Zentrifugengläschen vorhandenen gelben Niederschlags von Kaliumnatriumcobaltinitrit von dem überschüssigen Reagens geschieht auf dem Wege des Zentrifugierens und Dekantierens. Die Zentrifugengläschen werden zunächst unter Zusatz von etwas Wasser auf einer Waage auf gleiches Gewicht tariert und danach zur Herstellung einer gleichmäßigen Konzentration umgeschwenkt, bis keine Schlieren mehr zu sehen sind. Danach wird 5 Min. bei 3000 Umdrehungen je Minute ausgeschleudert, wobei der gelbe Niederschlag sich in der Spitze des Gläschens absetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird nun mit Hilfe eines Capillarhebers (Firma E. Seeber, Stuttgart), der an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist, vorsichtig bis auf einen kleinen Rest abgehebert. Nach dem Abhebern wird der Niederschlag vollständig vom Boden aufgewirbelt. Man gibt dann auf der Waage etwa 3—4 *ccm* kaltes destilliertes Wasser zu und schwenkt zur Erreichung einer gleichmäßigen Konzentration abermals gut um. Wird dieses zweite Umschwenken unterlassen, dann bleibt ein Teil des schwereren Reagenses in der Spitze des Gläschens stehen und kann nicht quantitativ entfernt werden. Beim Zugeben des Dekantierwassers mit der Spritzflasche ist es erforderlich, daß auch die Innenwand des Zentrifugengläschens quantitativ vom Reagens befreit wird. Um das Reagens vollständig aus dem Zentrifugengläschen zu entfernen, muß insgesamt 5mal in der angegebenen Weise zentrifugiert und dekantiert werden. Nach dem 5. Abhebern muß der Niederschlag sofort mit 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung, die mit einer Mikrobürette zugegeben wird, titriert werden, da er sich sonst zersetzt und zu niedrige Werte ergibt. Die Menge an 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung muß der Stärke des Niederschlages angepaßt sein, man braucht im allgemeinen 2—4 *ccm*. Ein zu starker Überschuß an Kaliumpermanganat-Lösung ist zu vermeiden, da die Lösung dann beim Zurücktitrieren mit 0,02 n-Oxalsäure-Lösung nicht sofort klar wird. Nach Zusatz der 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung wird in das Zentrifugengläschen 1 *ccm* 20%ige Schwefelsäure pro analysi gegeben, mit einem dünnen Glasstab gut umgerührt und unter weiterem Umrühren genau $1^1/_2$ Min. in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Bei längerem Erhitzen als $1^1/_2$ Min. zersetzt sich ein Teil

der 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung und täuscht später einen zu hohen Verbrauch an 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung vor. Verschwindet die rote Farbe des Permanganats beim ersten Erhitzen, dann hat es nicht ausgereicht, und man muß sofort noch einige Kubikzentimeter 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung nachgeben. Während des Erhitzens wird das Kaliumnatriumcobaltinitrit zersetzt und das Nitrit zu Nitrat oxydiert. Dabei wird eine bestimmte Menge der zugegebenen 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung verbraucht, die durch Zurücktitrieren mit 0,02 n-Oxalsäure-Lösung bestimmt wird.

Zu diesem Zweck werden 2—4 *ccm* Oxalsäure-Lösung mit einer Mikrobürette im Überschuß zugegeben, und man stellt das Zentrifugengläschen zum zweiten Mal für etwa 1 Min. in das siedende Wasserbad, wobei die Lösung völlig klar werden muß. (Wird die Lösung nicht klar, dann hat die Oxalsäuremenge nicht ausgereicht.) Darauf titriert man mit 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung, die mindestens $^1/_2$ Min. bleiben soll. Die Differenz zwischen der gesamten Menge an 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung und der zurücktitrierten Oxalsäure-Lösung ist zur Oxydation des Kaliumnatriumcobaltinitrits verbraucht worden. Dabei entspricht 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung 0,157 *mg* K_2O, wenn die oben angegebene Arbeitsvorschrift genau beachtet wird.

Die vorliegende Arbeit entstand in der unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Böttger stehenden chemischen Abteilung des physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Böttger für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen und sein Interesse, das er dem Fortgang meiner Untersuchungen entgegengebracht hat, meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Die Mittel zur Durchführung der vorliegenden Arbeit wurden mir von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Berlin, zur Verfügung gestellt, und ich möchte der Deutschen Forschungsgemeinschaft dafür ebenfalls verbindlichst danken.

Zusammenfassung.

1. Die Empfindlichkeit der Kaliumreaktion nach de Koninck wurde in einem Gesamtvolumen von 4 *ccm* nach 5 Min. zu 1:100000 ermittelt und ist damit für die Bestimmung des Kaliums in Bodenlösungen und Bodenauszügen ausreichend, wenn diese vor der Fällung auf $^1/_{10}$ ihres Volumens eingedampft werden.

2. Der Faktor für die Berechnung der K_2O-Menge aus dem Niederschlag von der Formel $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$ beträgt 0,156 *mg* K_2O für 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung. Der von Kramer und Tisdall angegebene Wert von 0,171 liegt um etwa 10% zu hoch.

3. Als Ursache für den höheren Wert bei Kramer und Tisdall wurde vom Verfasser dieser Arbeit die Art des Dekantierens gefunden.

4. Ein Zusatz von Natrium-Ion hat auf die Zusammensetzung des Niederschlages keinen Einfluß. Auch andere in Bodenauszügen vorkommende Ionen, außer NH_4^+, wirken nicht störend.

5. Der Faktor 0,157 läßt auf eine Zusammensetzung des Niederschlages von der Formel $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$ schließen, da eine Abweichung vom theoretischen Wert 0,157 nicht vorliegt.

6. Es wird eine kurze Arbeitsvorschrift für die Mikrokaliumbestimmung in Bodenlösungen und Bodenauszügen gegeben.

Über Anwendungsmöglichkeiten der Persulfatmethode zur Bestimmung des Mangans in Erzen, Schlacken und Ferromangan.

Von

Josef Zeutzius.

[Eingegangen am 23. November 1938.]

Die Bestimmung des Mangans mit Persulfat bei Gegenwart von Silber-Ion wurde von H. Procter Smith[1]) in die analytische Chemie eingeführt und ist nach verschiedenen Abänderungsvorschlägen[2]) zu einer beliebten Schnellmethode geworden, die im Eisenhüttenlaboratorium zur Manganbestimmung bei der Stahlanalyse wegen der leichten Ausführbarkeit gern angewendet wird.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Anwendungsmöglichkeiten der Persulfatmethode zur Manganbestimmung auf Erze und noch andere, bei den metallurgischen Prozessen anfallende Proben auszudehnen sowie ihre Verwendbarkeit bei höherprozentigen Manganerzen und Ferromangan zu erproben.

Zunächst wurde ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung des Mangans in manganärmeren Erzen und Schlacken untersucht.

A. Manganarme Proben.

a) Arbeitsweise: Man löst 5 *g* der Substanz im 500 *ccm*-Kolben in Salzsäure (D 1,19) und behandelt weiter wie üblich. Von der abfiltrierten Lösung, die noch zu anderen Bestimmungen dient, pipettiert man genau 10 *ccm* (= 0,1 *g*) in ein 250 *ccm*-Becherglas ab. Dann setzt man 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) hinzu und dampft auf der Dampfplatte bis auf

[1]) Chem. News **90**, 237 (1904); vgl. diese Ztschrft. **52**, 223 (1913). — [2]) H. Rubricius, Stahl u. Eisen **25**, 890 (1905); vgl. diese Ztschrft. **52**, 224 (1913). Chemikerkommission, Stahl u. Eisen **35**, 947 (1915); vgl. diese Ztschrft. **56**, 523 (1917).

einige Kubikzentimeter ein. Man spült die Glaswandung mit etwas heißem Wasser ab, kocht kurz auf und gibt 5 *ccm* Silbernitratlösung (3,5 *g* $AgNO_3$ im Liter) sowie 5 *ccm* Ammoniumpersulfatlösung (220 *g* im Liter) hinzu. Man läßt die Lösung 5 Min. (Sanduhr) stehen, verdünnt mit etwa 100 *ccm* kaltem Wasser und titriert die gebildete Übermangansäure mit Arsenit-Lösung (1 *ccm* entspricht 0,1% Mangan) bis zum Verschwinden der violetten Farbe. Liegt eine in Salpetersäure lösliche Substanz vor, so wägt man direkt 0,1 *g* in ein 250 *ccm*-Becherglas ein und verfährt weiter wie bei der Stahlanalyse. Ist ein Mangangehalt von über 2% zu erwarten, so wird ein Teil der ursprünglichen Lösung so verdünnt, daß zum Titrieren eine Menge angewendet wird, die dem Verbrauch von 2% Mangan entspricht; dementsprechend ist zu berechnen.

b) Ergebnisse:

Beleganalysen für Gehalte bis zu 1% Mangan.

	Nach Volhard % Mn	Nach der Persulfatmethode % Mn
Minette	0,31	0,31; 0,32; 0,31; 0,31
Doggererz	0,16	0,15; 0,15; 0,14; 0,15
Schweißschlacke	0,57	0,57; 0,57; 0,56
Walzensinter	0,75	0,75; 0,75; 0,73
Hochofenschlacke	0,72	0,73; 0,73; 0,71; 0,72

Beleganalysen für Gehalte bis zu 4% Mangan.

	Nach Volhard % Mn	Nach der Persulfatmethode % Mn
Stahleisen	2,47	2,49; 2,47; 2,49
Stahlwerkserz	2,65	2,63; 2,68; 2,63; 2,63
Thomasschlacke	3,19	3,15; 3,19; 3,16
Martinschlacke	3,42	3,42; 3,46; 3,48

Wie aus den Beleganalysen ersichtlich ist, wurde eine gute Übereinstimmung mit dem Verfahren nach Volhard erreicht. Der Vorteil der Arbeitsweise mit Persulfat ist noch weiter darin zu suchen, daß man dieselben Lösungen, die zur Mangantitration in Stählen verwendet werden, ohne weiteres benutzen kann.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden Versuche zur Bestimmung des Mangans in höherprozentigem Material nach der Persulfatmethode angestellt, die zu nachstehendem Ergebnis führten.

B. Manganreiche Proben.

a) Arbeitsweise: Man löst 0,5 *g* Substanz im Literkolben mit Salzsäure (D 1,19) und verfährt wie üblich. Von der abfiltrierten Lösung

pipettiert man in 3 Bechergläser von 250 *ccm* je 10 *ccm*[1]) (= 0,005 *g*) ab, setzt 2 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 10 *ccm* Schwefelsäure (1:3) zu und dampft auf der Dampfplatte bis auf die Schwefelsäure ein. Nach dem Erkalten spült man mit etwas Wasser die Wandungen der Gläser ab, kocht kurz auf und gibt je 10 *ccm* Silbernitrat- und 10 *ccm* Ammoniumpersulfat-Lösung hinzu. Man läßt 10 Min. (Sanduhr) stehen, verdünnt mit etwa 100 *ccm* kaltem Wasser und titriert mit Arsenitlösung wie oben angegeben. Der Titer der Arsenitlösung muß gesondert mit einer Substanz höheren Mangangehaltes gestellt werden, deren Gehalt genau nach Volhard ermittelt worden ist.

b) Ergebnisse:

Beleganalysen.

	Nach Volhard % Mn	Nach der Persulfatmethode % Mn
Fernie-Manganerz	19,32	19,28; 19,32; 19,40; 19,33
Südafrikanisches Manganerz	50,00	49,92; 49,92; 50,05
Ferromangan	52,60	52,65; 52,55; 52,55
„	52,29	52,33; 52,28; 52,33

Man sieht auch hier eine ziemlich gute Übereinstimmung der Persulfatmethode mit dem Verfahren nach Volhard.

C. Zusammenfassung.

Es wurden zwei Arbeitsweisen zur Manganbestimmung nach der Persulfatmethode mitgeteilt, die bei niedrigen und höheren Gehalten von Mangan in Erzen, Schlacken und Ferromangan eine ebenso schnelle wie zuverlässige Erfassung der Gehalte gestatten und wegen der leichten Ausführbarkeit gewisse Vorteile gegenüber der Methode von Volhard erkennen lassen.

Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden II.

Von

Anders Ringbom und Folke Sundman.

[Eingegangen am 5. November 1938.]

In dem ersten Teil[2]) dieser Arbeit ist versucht worden, die erreichbare Genauigkeit und die optimalen Versuchsbedingungen der objektiven colorimetrischen Analysenmethoden vom theoretischen Standpunkt aus klarzulegen. Es soll im folgenden noch die praktische Ausnutzung der gemachten Überlegungen mit einigen Beispielen erläutert werden.

[1]) Die 10 *ccm*-Pipette muß genau geeicht sein; sie wird auch bei der Titerstellung der Arsenit-Lösung verwendet. — [2]) A. Ringbom, diese Ztschrft. **115**, 332 (1938/39).

Bisher ist vorausgesetzt worden, daß die Farbe der zu untersuchenden Lösung stabil und reproduzierbar ist. Dies ist allerdings nicht immer der Fall: die erstere Annahme ist jedoch für anorganische Farbkomponenten gewöhnlich berechtigt. Die Reproduzierbarkeit ist dagegen in vielen Fällen zweifelhaft, weil die Farbe einer Lösung leicht von verschiedenen anwesenden fremden Stoffen beeinflußt wird. Man kann aber diesen Einfluß häufig durch Kunstgriffe ausschalten. Ist z. B. die Lichtabsorption einer Lösung für anwesende Neutralsalze empfindlich, so kann man irgendein Neutralsalz in einer bestimmten, sehr großen Konzentration sowohl der Versuchslösung als auch der Vergleichslösung zuführen. Hierdurch wird die Farbe zwar eine andere als in rein wäßriger Lösung, gleichzeitig wird sie aber unabhängig von kleinen Salzgehalten der ursprünglichen zu analysierenden Lösung. Auch kann man durch Anwendung einer konzentrierten Lösung des störenden Stoffes als Lichtfilter eine Bestimmung weitgehend unabhängig von farbigen Begleitstoffen machen.

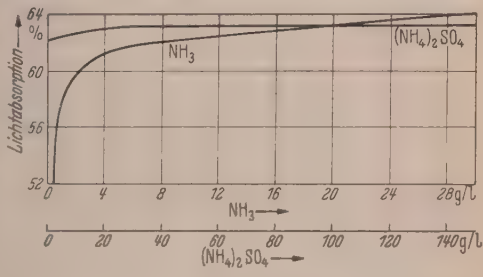


Abb. 62.
Einfluß des Ammoniak- und Ammoniumsulfatgehaltes auf die Farbe einer 0,004 m-Kupfersulfatlösung.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche sind alle mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters nach B. Lange ausgeführt. Es wurde teils die Ausschlagsmethode, teils die titrimetrische Vergleichsmethode benutzt.

1. Bestimmung des Kupfers auf Grund der Blaufärbung mit Ammoniak.

Diese Bestimmungsmethode ist früher von verschiedenen Autoren[1]) untersucht worden, jedoch hauptsächlich mit subjektiven Apparaten. Die Farbe ist stabil, aber vom Gehalt an Ammoniak und in geringem Maße auch vom Gehalt an Ammoniumsalz abhängig. Diese Abhängigkeit geht am besten aus den Versuchen hervor, deren Ergebnis in der Abb. 62 wiedergegeben ist. Bei wechselndem Ammoniakgehalt war die Ammoniumsulfatkonzentration 75 *g/l*, bei wechselndem Ammoniumsulfatgehalt betrug die Ammoniakkonzentration 20 *g/l*.

Wie ersichtlich, wächst die Lichtabsorption mit steigendem Salz- und Basengehalt. Die benutzten Lösungen sollen deshalb Ammoniak und Ammoniumsalz in verhältnismäßig großem Überschuß enthalten, weil der Ausschlag dann für kleine Variationen in der Zusammen-

[1]) Zum Beispiel K. Dietrich und Karl Schmitt, diese Ztschrft. **106**, 23 (1936); **109**, 25 (1937). C. A. Goethals, diese Ztschrft. **104**, 170 (1935).

setzung der Versuchslösung weniger empfindlich ist. In der Abb. 63 ist die Eichkurve sowohl mit der Extinktion als auch mit der Absorption als Variable gezeichnet. Außerdem ist in der Abb. 64 die Abhängigkeit der prozentualen Lichtabsorption vom Logarithmus der Kupferkonzentration dargestellt.

Bei den Messungen wurden Gelbfilter benutzt. Aus dem beinahe geradlinigen Verlauf der Extinktionskurve geht hervor, daß das Gesetz von Lambert-Beer zwar in erster Annäherung, jedoch nicht ganz exakt gilt. Zu bemerken ist, daß die Kurve im Anfang ein wenig aufwärts gekrümmt ist; vermutlich steht dies im Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Färbung von mehreren Komponenten verschiedenen Ammoniakgehaltes herrührt. Dieser Verlauf der Kurve bedingt, daß die maximale Genauigkeit — im Gegensatz zu den meisten colorimetrischen Bestimmungen — etwas größer wird als theoretisch. Der aus der Abb. 64

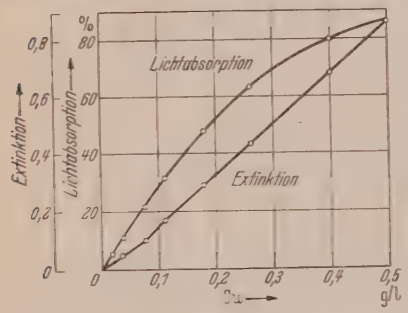


Abb. 63.
Lichtabsorption einer Kupfersulfat-Ammoniaklösung (Gelbfilter).

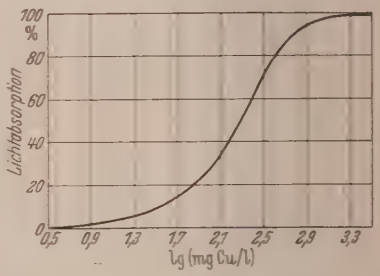


Abb. 64.
Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Logarithmus der Kupferkonzentration.

graphisch bestimmte Differentialkoeffizient im Wendepunkt der Kurve beträgt 93% Absorption Logarithmeneinheit und entspricht nach der Gleichung (5) des ersten Teils dieser Arbeit[1]) einem Fehler von 2,5% je 1% Lichtabsorption (statt des theoretischen Werts 2,7%). Um die Fehler unter 1% zu halten, muß man demnach den Ausschlag mit einer Genauigkeit entsprechend $\pm 0{,}4\%$ Lichtabsorption unter der Voraussetzung bestimmen, daß man im Absorptionsbereich von 40—80% arbeitet.

Damit ist die Fehlergrenze der Ausschlagsmethode für die fragliche Kupferbestimmung festgestellt: einzelne Versuche bestätigten auch die angestellten Überlegungen. Die Fehler betrugen — abhängig von der Sorgfalt bei der Aufnahme der Eichkurve und der Ausführung der Analyse — höchstens 0,5—1%. Der Ammoniakgehalt der Lösung war immer 20 *g/l*, der Ammoniumsulfatgehalt 75 *g l*. Der Ausschlag soll im allgemeinen

[1]) A. Ringbom, a. a. O.

nicht sofort, sondern nach 1—2 Min. abgelesen werden, weil so die durch den Umtausch der Küvetten veranlaßten Ermüdungs- oder Erholungserscheinungen ausgeglichen werden. Wie immer bei der Anwendung der Ausschlagsmethode ist für Betriebsanalysen zu beachten, daß bei sehr langwierigem Gebrauch einer Lampe die Zusammensetzung des Lichtes sich ein wenig ändern kann, weshalb man zur Sicherheit die Eichkurve von Zeit zu Zeit prüfen muß. Nur wenn sehr spektralreine Lichtfilter benutzt werden, bleibt die Kurve unverändert. Auf die Abhängigkeit des Verlaufs der Eichkurve von der Lichtstärke ist besonders bei der Benutzung von Akkumulatorstrom zu achten. Für das Arbeiten nach der Ausschlagsmethode sind deshalb Stadtstrom und Eisen-Wasserstoffwiderstand am besten geeignet. Dagegen ist bei der titrimetrischen Vergleichsmethode Akkumulatorstrom vorzuziehen, weil die Konstanz des Beleuchtungsstroms für die Dauer einer Titration wichtig ist, aber nicht für längere Zeit.

Für Kupferbestimmungen gemäß der titrimetrischen Vergleichsmethode beträgt die theoretisch erreichbare Genauigkeit $\frac{2{,}5}{9} = 0{,}28\%$ Analysenfehler je Skalenteil, weil bei Höchstempfindlichkeit des Meßinstrumentes 1% Lichtabsorption 9 Skalenteilen entspricht (Gelbfilter, klare 5 Watt-Lampe, Akkumulatorstrom). Dabei ist Voraussetzung, daß man nahe dem Absorptionsoptimum arbeitet. Die experimentelle Prüfung der Genauigkeit dieser Methode geschah nach der folgenden Arbeitsvorschrift:

Die Versuchslösung, die außer dem Kupfer als Sulfat 20 *g* Ammoniak und 75 *g* Ammoniumsulfat je Liter enthielt, wurde in zwei 100 *ccm*-Küvetten beiderseits der Lampe gefüllt. Mit Hilfe der Trommelblende wurde der Zeiger bei voller Galvanometerempfindlichkeit irgendwohin zwischen 0 und 5 gebracht. Dann wurde so lange gewartet (gewöhnlich etwa 5 Min.), bis der Ausschlag sich während einer Minute unverändert hielt. Nach der Ablesung des Ausschlages wurde die Kupferlösung links durch genau 100 *ccm* einer Lösung, die 20 *g* Ammoniak und 75 *g* Ammoniumsulfat je Liter enthielt, ersetzt, und aus einer Bürette (Ablesegenauigkeit: 0,01 *ccm*) Kupferlösung zugeführt, deren Konzentration 2 *g* Cu/*l* (– die obigen Ammoniak- und Ammoniumsulfatmengen) betrug. Für den Bereich 0—5 Skalenteile wurden die Ausschläge und die entsprechenden Volumina verbrauchter Titrierlösung aufgezeichnet. Nach erfolgter Titration wurde die ursprüngliche Versuchslösung nochmals auf die linke Seite gebracht und der Ausschlag nach 2—3 Min. abgelesen. Der Unterschied zwischen dem Ausschlag vor und nach der Titration war gewöhnlich etwa 1 Skalenteil. Für die Ausrechnung wurde der dem späteren Wert entsprechende Verbrauch an Titerlösung genommen. Das

Ergebnis beträgt, wenn v das verbrauchte Volumen Kupferlösung ist:

$$c = \frac{2\,v}{100 + v}\ g\ Cu/l.$$

Um Ausschläge über den Meßbereich zu vermeiden, soll man die Drehwiderstände zu Anfang der Titration teilweise ausschalten und zum Schluß wieder ganz einschalten. Verwendet man — was bequemer ist — verschiedene Küvetten für die beiden Lösungen links, so sind die Küvetten auf Identität sorgfältig zu prüfen und es muß eine etwaige Korrektur angebracht werden. Statt anfangs auch die rechte Küvette mit der Versuchslösung zu füllen, kann man sie — wie in dem ersten Teil unserer Arbeit angedeutet wurde — mit Wasser füllen und die Stellung des Zeigers mittels der rechten Blende regeln. Selbstverständlich ist immer auf Reinheit der Küvetten und Klarheit der benutzten Lösungen besonders zu achten.

In der Tabelle I ist das Ergebnis einiger Titrationen wiedergegeben:

Tabelle I.

Verbrauch an Kupferlösung *ccm*	Kupfergehalt in *mg* Cu/*l*		Analysenfehler
	berechnet	gefunden	%
17,63	299,5	299,4	— 0,03
19,06	319,5	319,8	+ 0,10
14,93	259,4	259,4	± 0
16,68	285,0	285,6	+ 0,21

Die Ergebnisse sind somit sehr gut, und die Genauigkeit ist die von der Theorie geforderte. Man erhält einen Begriff von der Schärfe des Umschlages, wenn man bedenkt, daß 0,1 *ccm* der etwa 0.03 m-Titrierlösung eine Veränderung des Umschlages von 2,5 Skalenteilen bewirkt bei einem Volumen von 100 *ccm*. Die optimale Kupferkonzentration ist bei den vorhandenen Versuchsbedingungen 200—300 *mg/l*. Die von F. D. Snell und Cornelia T. Snell in ihrem großen Lehrbuch der Colorimetrie[1]) angeführte Angabe, daß die Genauigkeit am größten ist bei einer Konzentration von 12,74 *mg/l*, hat keinen Sinn. Die optimale Konzentration hängt ja von der benutzten Schichtdicke, vom Farbfilter und von der angewendeten Methodik ab, wie im ersten Teil dieser Arbeit dargelegt worden ist. Die fragliche Angabe scheint mit einem Mißverständnis des Weber-Fechnerschen Gesetzes im Zusammenhang zu stehen[2]).

Obwohl die Analyse von technischen Substanzen außerhalb des Rahmens dieses Aufsatzes liegt, mag doch erwähnt werden, daß Versuche,

[1]) Colorimetric Methods of Analysis, I, S. 143 (1936). — [2]) a. a. O. S. 87.

Kupferlegierungen nach der beschriebenen Methode zu analysieren, auch erfolgreich waren. Die Ergebnisse stimmten bis auf $\pm 0{,}1\%$ Cu mit den auf gravimetrischem Wege erhaltenen Werten überein.

2. Bestimmung des Nickels auf Grund der Grünfärbung der Nickelsalze.

Die Grünfärbung der wäßrigen Nickelsalzlösungen ist zwar nicht so intensiv, daß sehr kleine Mengen erfaßt werden können, aber für die Schnellanalyse von Nickel in größeren Konzentrationen kann man die Farbe erfolgreich ausnutzen. Der geradlinige Verlauf der Extinktionskurve zeigt (Abb. 65), daß unter Benutzung der roten Filter des Apparates die Lichtabsorption einer Nickelnitratlösung dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Daraus folgt auch, daß die in der Abb. 66 gezeichnete logarithmische Kurve beinahe genau dieselbe Form hat, wie die in Abb. 56 (S. 337 dieses Bandes) dargestellte und daß die früheren Überlegungen betreffs der Genauigkeit einer colorimetrischen Analyse in

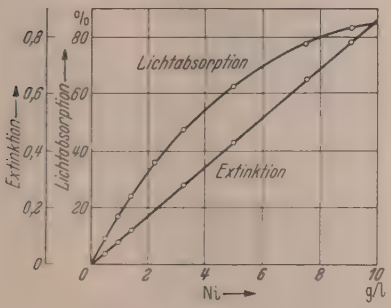


Abb. 65.
Lichtabsorption einer Nickelnitratlösung (Rotfilter).

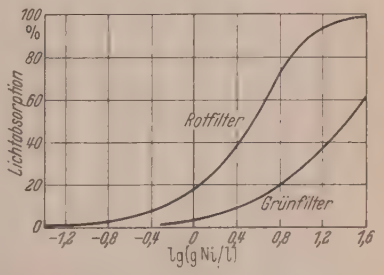


Abb. 66.
Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Logarithmus der Nickelkonzentration.

diesem Falle gültig sind. Die höchste erreichbare Genauigkeit der Ausschlagsmethode ist mit anderen Worten 2.7% je Skalenteil und die Genauigkeit der titrimetrischen Vergleichsmethode (wenn man dieselbe Lichtquelle wie früher und rote Filter verwendet) 0.68% je Skalenteil. Bei der angewendeten Schichtdicke (100 *ccm*-Küvetten) ist die optimale **Konzentration der Lösung 4—6 *g* Ni/*l*.**

Sämtliche Bestimmungen sind in Gegenwart von 1% Phosphorsäure gemacht worden. Der Zweck dieses Zusatzes war einerseits, den störenden Einfluß des Nickel oft begleitenden Eisens zu beseitigen, andererseits immer bei einer bestimmten Acidität zu arbeiten. Die Einwirkung von Neutralsalzen ist nicht näher untersucht worden. Ist die Farbe vom Salzgehalt abhängig, so kann man vermutlich den Einfluß vermeiden, wenn man — wie in anderem Zusammenhang angedeutet worden ist — immer im Beisein von irgendeinem indifferenten Neutralsalz in großer **Konzentration arbeitet.**

Die nach der titrimetrischen Vergleichsmethode ausgeführten Versuche erfolgten ganz analog den schon beschriebenen Kupferbestimmungen. Alle Lösungen enthielten 1% Phosphorsäure. Der relative Analysenfehler bei der Analyse einer Lösung, die 5 *g* Ni/*l* enthielt, sei für einige Titrationen angeführt: Mit Rotfiltern +0,28%, +0,28% und −0,05%, mit Gelbfiltern −0,08% und +0,59%. Es ist zu bemerken, daß die Null-Lage des Meßinstrumentes sich mit Rotfiltern während der Titration weniger ändert als mit Gelbfiltern.

3. Bestimmung des Kobalts auf Grund der Rotfärbung der Kobaltsalze. Die erreichbare Genauigkeit und die optimalen Versuchsbedingungen bei dieser Bestimmung gehen sofort aus den in Abb. 67 und Abb. 68 abgebildeten Kurven hervor. Auch diese Analysen sind unter Zusatz von 1% Phosphorsäure ausgeführt worden. Die Kobaltlösungen wurden aus Kobaltsulfat bereitet. Man sieht, daß das Lambert-Beersche Gesetz

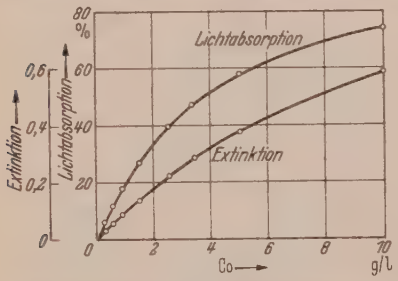


Abb. 67.
Lichtabsorption einer Kobaltsulfatlösung (Grünfilter).

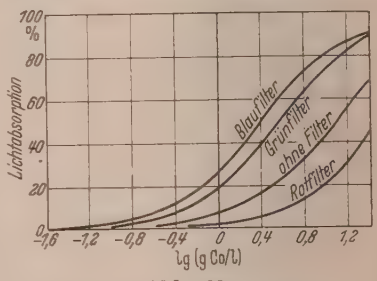


Abb. 68.
Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Logarithmus der Kobaltkonzentration.

nur annäherungsweise erfüllt ist. Arbeitet man nach der Ausschlagsmethode, so soll man blaue Filter verwenden. So können noch verhältnismäßig kleine Kobaltmengen bestimmt werden; außerdem ist die Null- und Hundertlage des Zeigers zeitlich sehr konstant. Wenn man den graphisch bestimmten Differentialquotienten im Wendepunkt = 67% Lichtabsorption/Logarithmeneinheit in die Gleichung S. 338 dieses Bandes einführt, erhält man den Analysenfehler 3,4% je 1% Lichtabsorption für blaue wie auch grüne Filter. Der Analysenfehler beim Arbeiten nach der titrimetrischen Vergleichsmethode ist wiederum (vgl. Tabelle I des vorigen Aufsatzes) $\frac{3,4}{1,1} = 3,1\%$ Skalenteile für Blaufilter und $\frac{3,4}{5,0} = 0,68\%$ Skalenteile für Grünfilter. Die letztgenannten Filter sind somit entschieden vorzuziehen. Das Gesagte ist ein Beispiel dafür, daß die Wahl des Lichtfilters abhängig ist nicht nur von der Farbe der Lösung, sondern auch von der Arbeitsmethode. Vom theoretischen Standpunkt

aus wäre es bei der Verwendung der titrimetrischen Vergleichsmethode zwar am richtigsten, ohne Filter zu arbeiten; in der Praxis aber ist dies wegen der größeren Inkonstanz der Null-Lage nur zu empfehlen, wenn der betreffende Stoff in sehr großer Konzentration vorliegt gemäß dem steilsten Teil der entsprechenden logarithmischen Kurve. Übrigens geht aus der Tabelle des vorigen Aufsatzes hervor, daß die Zellenempfindlichkeit fast dieselbe ist für gelbes Licht wie für unfiltriertes Licht. Die Absorptionskurven sind auch beinahe identisch und gelbe Lichtfilter mit Rücksicht auf das soeben Gesagte für die Vergleichsmethode im allgemeinen gut geeignet.

Die Fehler einiger Titrationen mit Grünfiltern waren $-0{,}44\%$, $-0{,}09\%$ und $+0{,}40\%$, mit Gelbfiltern $+0{,}40\%$ und $+0{,}52\%$, und ohne Filter $-0{,}50\%$. Die Kobaltkonzentration der Versuchslösungen war 3,5—4 *g* Co/*l*.

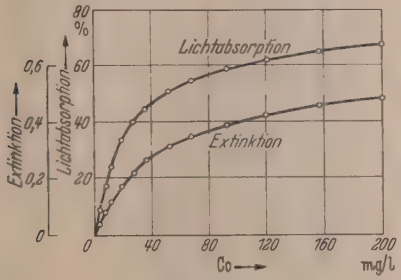


Abb. 69.
Lichtabsorption einer Kobaltrhodanid-Acetonlösung (Gelbfilter).

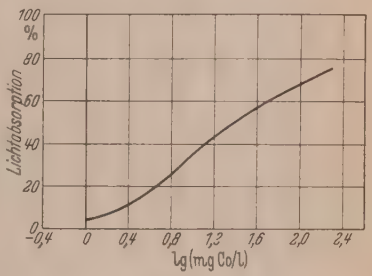


Abb. 70.
Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Logarithmus der Kobaltkonzentration.

4. Bestimmung des Kobalts auf Grund der Blaufärbung mit Rhodanid.

Diese Bestimmungsmethode ist bei Abwesenheit von störenden Substanzen möglich entweder in Amylalkoholextrakt[1]) oder in wäßriger Lösung nach Zusatz von Aceton[2]). Wir haben die letztgenannte Methode vorgezogen und arbeiteten nach der folgenden Vorschrift:

20 *ccm* der kobalthaltigen Versuchslösung wurden mit 25 *ccm* einer 20%igen Ammoniumrhodanid-Lösung sowie mit 50 *ccm* Aceton versetzt; die Lösung wurde in einer 100 *ccm*-Meßflasche bis zur Strichmarke verdünnt. Die Lösung wurde dann in eine 100 *ccm*-Küvette übergeführt und colorimetriert. Die Eichkurve ist in der Abb. 69 wiedergegeben. Bei den Messungen wurden gelbe Lichtfilter verwendet.

Wie aus Abb. 69 und 70 ersichtlich, ist die Reaktion sehr empfindlich: auch sehr kleine Kobaltmengen können in dieser Weise bestimmt

[1]) A. D. Powell, Journ. Soc. Chem. Ind. **36**, 273 (1917); vgl. diese Ztschrft. **58**, 118 (1919). — [2]) E. S. Tomula, diese Ztschrft. **83**, 6 (1931).

werden. Dagegen folgt die Lichtabsorption nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz, die Extinktionskurve verläuft auch nicht annähernd geradlinig und der Wendepunkt der logarithmischen Kurve liegt statt bei 63% Absorption schon bei etwa 40% Absorption. Der Differentialquotient der Kurve ist erheblich kleiner als der theoretische: er beträgt 50 Skalenteile Logarithmeneinheit statt 84. Daraus folgt, daß die Genauigkeit der Ausschlagsmethode verhältnismäßig klein wird; der Analysenfehler im Absorptionsoptimum beträgt 4,6% Skalenteile.

Arbeitet man nach der titrimetrischen Vergleichsmethode, so muß die Herstellung der Normallösung nach genau derselben Vorschrift geschehen wie die Bereitung der Versuchslösung. Wir gingen von getrocknetem Kobaltsulfat aus und versetzten die Lösung mit 250 *ccm* 20%iger Ammoniumrhodanid-Lösung und 500 *ccm* Aceton je Liter. Der Kobaltgehalt der Normallösung betrug 0,2 *g* Co/*l*. Die optimale Konzentration der Versuchslösung ist unter den beschriebenen Versuchsbedingungen (100 *ccm*-Küvetten) 10—15 *mg* Co *l*. Nachteilig für die Analyse ist die verhältnismäßig große Flüchtigkeit des Acetons.

Die maximale Genauigkeit der Vergleichsmethode, berechnet aus dem empirisch bestimmten Differentialquotienten, beträgt 0,51% Skalenteil. Die Analysenfehler einiger Bestimmungen waren −0,33%, −0,26% und −0,80%, ein Ergebnis, das in Anbetracht der kleinen Kobaltmengen — nur 1,0 bis 1,5 *mg* in den Versuchslösungen — bemerkenswert genau ist.

5. Bestimmung von zwei farbigen Substanzen nebeneinander.

Es mag zum Schluß noch der Fall berührt werden, daß zwei Komponenten verschiedener Farbe in einer Lösung vorliegen und zu bestimmen sind. Wir nehmen als Beispiel eine Lösung, die Nickel und Kobalt enthält, und stellen uns die Frage, in welchem Maße sich der störende Einfluß der anderen Komponente herabdrücken läßt.

Es ist im voraus klar, daß die Bestimmung von z. B. Nickel neben Kobalt die Anwendung von rotem Licht voraussetzt, das von einer Kobaltlösung nicht (oder möglichst wenig) absorbiert wird. Indessen sind die dem Apparat zugehörigen Glasfilter nicht zureichend. In Abb. 66 und 68 ist auch die Lichtabsorption von Nickellösungen mit Grünfiltern bzw. die Absorption von Kobaltlösungen mit Rotfiltern gezeichnet, und es geht aus den Kurven hervor, daß die Lichtabsorption eine beträchtliche ist. Deshalb haben wir außer den Glasfiltern bei der Kobaltanalyse die konzentrierte Lösung eines Nickelsalzes (150 *g* Ni als Nitrat/*l*), bei der Nickelanalyse die konzentrierte Lösung eines Kobaltsalzes (84 *g* Co als Sulfat *l*) verwendet. Die in dieser Weise erhaltenen Absorptionskurven sind in Abb. 71 graphisch dargestellt. Es wurde statt wie früher mit 100 *ccm*-Küvetten hier mit vier 50 *ccm*-Küvetten gearbeitet, von denen je zwei

mit der als Lichtfilter dienenden Flüssigkeit gefüllt waren, während die anderen Wasser bzw. Versuchslösung enthielten. Um eine etwaige Neutralsalzwirkung zu verhindern, wurden zu den untersuchten Lösungen, außer Phosphorsäure (wie früher 1%), 50 *g* Natriumsulfat/*l* zugegeben. Nickel und Kobalt waren als Sulfate vorhanden.

Aus den Kurven geht hervor, daß eine Kobalt-Bestimmung nach der Ausschlagsmethode möglich ist auch bei Anwesenheit von merkbaren Mengen Nickel. Bestimmt man den Kobaltgehalt einer Lösung, die etwa 5 *g* Co/*l* enthält, so beeinflußt eine Nickelmenge von 10% der Kobaltmenge die Lichtabsorption nur mit einem Betrag von 0,2 Skalenteilen (was etwa einen Fehler von 0,5% im Kobaltgehalt veranlaßt). Ist der Nickelgehalt größer, so muß eine Korrektur angebracht werden. Die Analyse eines Gemenges von Nickel und Kobalt würde dann in folgender Weise vorgenommen:

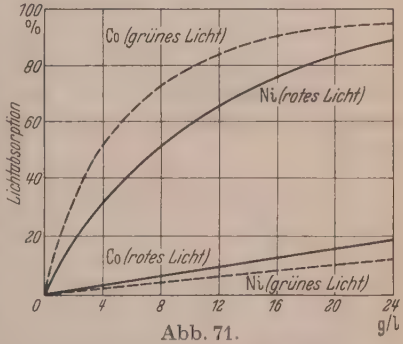


Abb. 71.

Lichtabsorption von Nickelsulfat- und Kobaltsulfatlösungen unter Benutzung von Flüssigkeitslichtfiltern.

Die prozentuale Lichtabsorption der Versuchslösung wird einerseits mit grünem Licht, andererseits mit rotem Licht bestimmt. Aus den Eichkurven erhält man so den Kobalt- und Nickelgehalt in erster Annäherung. Aus den erhaltenen Werten bestimmt man dann mit Hilfe der entsprechenden Kurven die nötigen Korrekturen, woraus sich der endgültige Kobalt- bzw. Nickelgehalt berechnen läßt. Da sich die Korrekturen in dieser Weise verhältnismäßig genau bestimmen lassen, sind die erhaltenen Ergebnisse beinahe ebenso genau wie bei der Analyse von einfarbigen Lösungen mit der Ausschlagsmethode. Dagegen kann man die Analysengenauigkeit durch Anwendung der titrimetrischen Vergleichsmethode kaum steigern, da wegen der geringen Intensität des filtrierten Lichtes die Empfindlichkeit der Zellen beim Arbeiten nach der Ausschlagsmethode schon fast ganz ausgenutzt ist.

Die Analyse einer Lösung, welche 5,00 *g* Ni/*l* und 4,00 *g* Co/*l* enthielt, lieferte folgende Werte: 4,93 *g* Ni/*l* und 3,96 *g* Co/*l*.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die theoretischen Überlegungen über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden in dem ersten Teil dieser Arbeit sind die folgenden Bestimmungen näher untersucht worden:

1. Bestimmung des Kupfers auf Grund der Blaufärbung mit Ammoniak.
2. Bestimmung des Nickels auf Grund der Grünfärbung der Nickelsalze.
3. Bestimmung des Kobalts auf Grund der Rotfärbung der Kobaltsalze.
4. Bestimmung des Kobalts auf Grund der Blaufärbung mit Rhodanid.

Die Gültigkeit des Gesetzes von Lambert-Beer ist geprüft und die erreichbare Genauigkeit bei der Anwendung des Colorimeters nach Lange für jede Bestimmungsmethode festgestellt worden. Die experimentell bestimmte Fehlergrenze war dabei in guter Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten.

Allgemeine Überlegungen betreffs der Wahl von Lichtquelle und Lichtfiltern sind im Anschluß an die verschiedenen Bestimmungen angestellt worden.

Für die colorimetrische Bestimmung von zwei Stoffen verschiedener Farbe nebeneinander ist eine Arbeitsmethode beschrieben und für die Analyse einer Lösung, die Nickel und Kobalt enthielt, näher geprüft worden.

Åbo (Finnland), Chemisches Institut der Åbo Akademie.

Über die titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen auch bei Gegenwart von Antimon.

Von

J. Bodnár, Edmund Szép und Wilhelm Cieleszky.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Debrecen (Ungarn). (Direktor: Prof. J. Bodnár.)

[Eingegangen am 7. November 1938.]

Von den quantitativen Mikroreaktionen des Arsens kommt unter gewissen Bedingungen die klassische Marshsche Probe als die Arsenreaktion mit größter Beweiskraft in Betracht. Deshalb erstrebte man, diese sehr empfindliche Arsenreaktion auf verschiedenen Wegen zur quantitativen Bestimmung von Arsenspuren auszugestalten. Ein Vergleich des gebildeten Arsenspiegels mit aus bekannten Arsenmengen bereiteten Normalspiegeln sowie die Bestimmung des Spiegels durch Differenzwägung auf der Mikrowaage führten nicht immer zu sicheren Resultaten oder stießen auf große Schwierigkeiten. Nur eine mikrotitrimetrische Bestimmung des Arsenspiegels kann daher als ein Verfahren betrachtet werden, nach dem man rasch und dabei mit einer den Forderungen entsprechenden Genauigkeit arbeiten kann.

Mit der titrimetrischen Bestimmung des Arsenspiegels auf jodometrischem Wege haben sich L. Ramberg[1]) und nachfolgend mehrere Forscher[2]) beschäftigt. In letzter Zeit haben J. Gangl und J. Vázquez Sánchez[3]) auf Grund der Untersuchungen von R. Lang[4]) und von H. Kubina[5]) eine sehr elegante und genaue Methode zur Titrierung des Arsenspiegels ausgearbeitet. Sie lösen den Arsenspiegel in Jodmonochlorid, wobei eine Oxydation des Arsens stattfindet; dann wird das freigemachte Jod in starker Salzsäurelösung unter Zusatz von Cyankalium mit 0,001 m-Kaliumjodatlösung so lange titriert — wobei das Jod quantitativ in Jodcyan übergeführt wird —, bis der als Indikator dienende Tetrachlorkohlenstoff eben entfärbt ist. 1 *ccm* der Kaliumjodatlösung entspricht 60,04 γ Arsen. Eine genaue Bestimmung des Arsens nach dieser Titrierungsmethode läßt sich aber nur dann durchführen, wenn die in der Versuchslösung anwesende ganze Arsenmenge quantitativ zum Arsenspiegel umgewandelt wird. Gangl und Vázquez Sánchez zeigten, daß diese Umwandlung in dem gewöhnlichen Marshschen Apparat nicht quantitativ verläuft. Deshalb bemühten sie sich, die Bedingungen der quantitativen Reduktion des Arsens zu Arsenwasserstoff und der quantitativen Bildung des Arsenspiegels festzustellen.

Gangl und Vázquez Sánchez haben gefunden, daß eine quantitative Reduktion des Arsens zu Arsenwasserstoff bei Verwendung von granuliertem Zink nur dann erreicht wird, wenn die Menge des Zinks etwa 100% der arsenhaltigen Versuchslösung beträgt. Von dieser großen Zinkmenge wird naturgemäß nur ein Bruchteil verbraucht. Sie ist nur notwendig, damit die arsenhaltige schwefelsaure Lösung mit einer großen Zinkoberfläche und dadurch jedes Lösungsteilchen mit nascierendem Wasserstoff innig in Berührung kommt. An Stelle des granulierten Zinks wird von den Autoren Zinkpulver empfohlen, mit dem eine quantitative Reduktion zu Arsenwasserstoff schon bei Anwendung von etwa 5% der genannten Zinkmenge eintritt. Es ist wichtig noch zu bemerken, daß der gebildete Arsenwasserstoff nur durch Aufkochen der Lösung bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff quantitativ ausgetrieben wird.

Zur quantitativen Abscheidung des Arsens in einem Arsenspiegel benutzen die Autoren ein dickwandiges Quarzröhrchen; der Teil des Röhrchens, der zum Glühen erhitzt wird, ist als Spirale ausgebildet. Das Röhrchen hat eine innere Weite von 1 *mm* und vor der Glühstelle ist diese auf 0,2 *mm* vermindert, um die Gasströmungsgeschwindigkeit

[1]) Svensk Kemisk. Tidskrift **31**, 145 (1919); vgl. auch diese Ztschrft. **61**, 432 (1922); **62**, 256 (1923). — [2]) Diese Ztschrft. **98**, 81 (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **98**, 81 (1934). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 242 (1925); vgl. diese Ztschrft. **67**, 49 (1925/26). — [5]) Diese Ztschrft. **76**, 39 (1929); **78**, 1 (1929).

zu erhöhen. Dadurch wird eine rückläufige Gasbewegung, zugleich ein Rücktransport von Arsen und folglich eine Zweiteilung des Arsenspiegels unmöglich gemacht. Es ist noch hervorzuheben, daß das Quarzröhrchen trotz seines höheren Preises wegen seiner unbegrenzt langen Verwendbarkeit billiger ist als das Arsenrohr aus schwer schmelzbarem Glas. Diese Tatsache können wir nach unseren Erfahrungen wohl bestätigen.

Auf Grund des Gesagten haben Gangl und Vázquez Sánchez eine Apparatur zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen konstruiert. Über die Einzelheiten dieser Apparatur und der Durchführung der Arsenbestimmung verweisen wir auf die ursprüngliche Mitteilung der Autoren. Die erstaunliche Genauigkeit, mit der die Verfasser die Bestimmung des Arsens in ihrer Apparatur durchführen können, ist sehr auffallend; sie haben nämlich 3,57—714,9 γ Arsenmengen mit einem größten Fehlbetrag von $\pm 0{,}7$ bzw. $-0{,}6\%$ bestimmt.

Über eine Nachprüfung dieser Arsenbestimmungsmethode fanden wir in der Literatur lediglich zwei Angaben. E. Kaniuk[1]) fand, daß trotz aller Sicherheitsmaßnahmen Arsenwasserstoff sich der Erfassung entzieht. Dies kommt dadurch zustande, daß Spuren von Arsenwasserstoff unzersetzt entweichen. Dieser Verlust beträgt für jede Untersuchung 4,507 γ Arsen, welche Menge nach dem Verfasser praktisch vernachlässigt werden kann. W. Diemair und J. Waibel[2]) haben sich ebenfalls sehr eingehend mit der Methode beschäftigt. Unter genauer Einhaltung des angegebenen Arbeitsganges konnten sie feststellen, daß etwa 10 bis 25% der vorgelegten Arsenmenge, und zwar annähernd proportional zu der Ausgangsmenge, sich der Bestimmung entziehen bzw. im Entwicklungskölbchen zurückbleiben. Aus ihren Versuchen ist ersichtlich, daß die Ursache nicht in einem unvollständigen Austreiben des Arsenwasserstoffs liegt, sondern unter den gegebenen Versuchsbedingungen kleinere Arsenmengen sich der Reduktion zu Arsenwasserstoff entziehen. Im Endresultat schreiben sie, daß das Einarbeiten in die Methode viel Zeit erfordert, die Ausführung des Verfahrens zeitraubend ist und bezüglich der Überwachung große Anforderungen stellt.

Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Methode von Gangl und Vázquez Sánchez sowie obiger Angaben haben wir umfangreiche Versuche unter genauer Einhaltung des angegebenen Arbeitsganges durchgeführt. Auch nach unseren Erfahrungen erfordert das Einarbeiten in die Methode — wie sonst bei manchen mikroquantitativen Verfahren — große Geduld, viel Zeit, besonders genaue Arbeit und eine nicht alltägliche analytische Übung. Nach den Verfassern kann eine Bestimmung bis zur quantitativen Abscheidung des Arsenspiegels etwa in 1 Stde. durchgeführt werden.

[1]) Dissertation, Wien 1935. (In Handschrift). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 223 (1936).

Im Besitze der notwendigen Übung bemühten wir uns, so schnell wie möglich die Spiegelbildung zu Ende zu führen. Dies gelang uns aber nicht früher als durchschnittlich etwa nach 2 Stdn.

Die Bestimmungen mit Arsenmengen von 5—100 γ wurden parallel mit reinstem granulierten Zink von Kahlbaum (pro analysi; der Arsengehalt von 10 g betrug nach unseren Versuchen 0,15 γ) und mit Zinkpulver von Riedel-de Haën (rein, arsenfrei, grobes Pulver für Analyse; der Arsengehalt von 2 g betrug nach unseren Versuchen 1,3 γ) genau nach den Vorschriften durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I enthalten.

Tabelle I.

Arsenbestimmungen nach Gangl und Vázquez Sánchez.

Nr.	Vorgelegtes Arsen	Mit granuliertem Zink			Mit Zinkpulver		
		Gefundenes Arsen	Differenz		Gefundenes Arsen	Differenz	
	γ	γ	γ	%	γ	γ	%
1	5	4,99	— 0,01	— 0,2	4,98	— 0,02	— 0,4
2	5	4,93	— 0,07	— 1,4	4,92	— 0,08	— 1,6
3	10	9,73	— 0,27	— 2,7	9,96	— 0,04	— 0,4
4	10	9,68	— 0,32	— 3,2	9,78	— 0,22	— 2,2
5	20	19,65	0,35	— 1,7	19,59	0,41	— 2,0
6	20	19,20	— 0,80	— 4,0	19,29	— 0,71	— 3,5
7	50	48,29	1,71	3,4	45,78	— 4,22	— 8,4
8	50	48,22	1,78	3,6	45,50	— 4,50	9,0
9	100	96,60	— 3,40	— 3,4	92,25	— 7,75	— 7,7
10	100	93,60	— 6,40	— 6,4	92,10	— 7,90	— 7,9

Aus den Daten der Tabelle I kann folgendes entnommen werden:

1. Die Differenzen zwischen den vorgelegten und den gefundenen Arsenmengen sind immer negativ: es entzieht sich also ein Teil der vorgelegten Arsenmenge der Bestimmung.

2. Diese Differenzen steigen annähernd mit der Ausgangsmenge des Arsens: sie bleiben aber bei granuliertem Zink stark unter 5% (mit Ausnahme des Versuches Nr. 10, bei dem die Differenz etwas größer [— 6,4%] ist) und das Zinkpulver gab mit Arsenmengen unter 50 γ ähnliche Resultate und nur bei größeren Arsenmengen (50—100 γ) einen Fehlbetrag über 5, aber unter 10%. Aus diesen Resultaten folgt, daß eine derartige Genauigkeit, mit der Gangl und Vázquez Sánchez arbeiteten, trotz Besitzes der erforderlichen Übung nicht bzw. nur selten erreicht werden kann. Unsere Differenzen stehen aber weit unter den von Diemair und Waibel gefundenen Fehlbeträgen (10—25%) und bleiben auch bei größeren Arsenmengen unter 5%, wenn man statt Zinkpulver mit granuliertem Zink arbeitet.

Nach unseren Untersuchungen kann man die Ursache des Arsenverlustes erstens darauf zurückführen, daß Spuren von Arsenwasserstoff trotz der Erhitzung der Quarzspirale und Kühlung der Ablagerungsstelle des Spiegels unzersetzt entweichen. Wir konnten den entweichenden Arsenwasserstoff durch Einleiten in Silbernitratlösung mittels seines charakteristischen Geruchs und der Gutzeitschen Probe nachweisen. Eine schätzungsweise Ermittelung des entweichenden Arsenwasserstoffs nach der Gutzeitschen Probe zeigte, daß die Differenz nur teilweise auf die Verflüchtigung des Arsenwasserstoffs durch das Glührohr zurückzuführen ist. Die fehlende Arsenmenge wird also unter den Versuchsbedingungen nicht reduziert und bleibt im Entwicklungskölbchen zurück. Wir können also die Beobachtungen von Kaniuk, Diemair und Waibel insoweit bestätigen, daß bei der Durchführung der Arsenbestimmungsmethode von Gangl und Vázquez Sánchez eine Verflüchtigung des Arsenwasserstoffs wirklich stattfindet, und daß kleinere Arsenmengen der Reduktion entzogen werden; diese Verluste treten aber in viel kleinerem Maße auf, als dies die Analysenresultate obiger drei Verfasser zeigen.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß das Antimon im Marshschen Apparat ähnlich wie das Arsen mit Spiegelbildung reagiert. Nach unseren Erfahrungen geben im Apparat von Gangl und Vázquez Sánchez schon 5 γ Antimon einen bemerkbaren, in Jodmonochlorid sich lösenden Spiegel; es wird also das Antimon zusammen mit dem Arsen bestimmt. So ist es fraglich, ob die nach dem Verfahren von Gangl und Vázquez Sánchez in verschiedenen Naturprodukten bestimmbaren sehr kleinen Arsenmengen in ihrer ganzen Menge als Arsen betrachtet werden können. Wenn man also durch Titrieren des Arsenspiegels über die Verbreitung des Arsens in der Natur ganz sichere, das Antimon ausschließende, quantitative Daten schaffen will, so muß man das Arsen vom Antimon befreien bzw. einen antimonfreien Arsenspiegel darstellen. Zu diesem Zweck kann eine Ausschaltung des Antimons durch Absorption des Antimonwasserstoffs mittels fester Kalilauge[1]) nicht in Betracht kommen, da die Kalilauge auch von Arsenwasserstoff eine solche Menge absorbiert, die bei der Bestimmung von Arsenspuren nicht vernachlässigt werden kann. Zur Trennung des Antimons vom Arsen schien es hier am vorteilhaftesten, die von N. A. Tananaeff und W. D. Ponomarjeff[2]) zum Nachweis von Arsen in Gegenwart von Antimon benutzte Reaktion anzuwenden. Diese Reaktion gründet sich darauf, daß aus erhitzter salzsaurer Lösung von Arsen und Antimon durch Zinnfolie das Antimon in metallischer Form und nur das Arsen als Arsenwasserstoff ausgeschieden wird. Zum Nachweis des Arsenwasserstoffs benutzten sie Filtrierpapier-

[1]) J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2. Aufl., S. 142—43 (1924). — [2]) Diese Ztschrft. **101**, 183 (1935).

scheibchen, die mit Sublimatlösung befeuchtet waren. In dem Marshschen Verfahren erfolgt die Reduktion durch Zink und Schwefelsäure; das Zinn reduziert nur in warmer salzsaurer Lösung: Gangl und Vázquez Sánchez warnen aber vor der Salzsäure, da die Flüchtigkeit vieler Chloride bei der Arsenspiegelbildung leicht zu Störungen führen könnte. Unsere im folgenden bekanntgegebenen Untersuchungen beweisen aber, daß bei der Reduktion in salzsaurer Lösung in der Apparatur von Gangl und Vázquez Sánchez keine flüchtigen Chloride entstehen und daß die Spiegelbildung ohne Störung stattfindet. Die ersten orientierenden Versuche in der Apparatur von Gangl und Vázquez Sánchez mit Salzsäure und mit schwammigem, also große Oberfläche besitzendem Zinn haben uns davon überzeugt, daß dieses Mittel das Arsen energischer reduziert und die Bildung des Arsenspiegels in viel kürzerer Zeit zu Ende führt als Zink und Schwefelsäure; dabei bleibt das Antimon im Entwicklungskölbchen quantitativ zurück. Die Anwendung von Zinn statt Zink hat noch den Vorteil, daß das schwammige Zinn leicht ganz arsenfrei hergestellt werden kann[1]), während das als arsenfrei garantierte Zink nur selten ganz arsenfrei ist.

Die Arsenbestimmung im Apparat von Gangl und Vázquez Sánchez mit schwammigem Zinn und Salzsäure wird unter der Voraussetzung einer genauen Kenntnis der Apparatur auf folgende Weise durchgeführt. In das Entwicklungskölbchen der ausgetrockneten Apparatur werden 2 *g* schwammiges Zinn gebracht; sodann wird diese zusammengestellt und das Ende des Quarzröhrchens durch einen kleinen Gummischlauch mit einem etwa 10 *cm* langen Glasröhrchen von 1 *mm* innerer Weite verbunden. Dieses Röhrchen taucht in eine etwa 1%ige Silbernitratlösung. Diese Lösung dient einerseits als Blasenzähler zur Schätzung der Gasgeschwindigkeit während der Spiegelbildung, andererseits zur Kontrolle der Verflüchtigung von Salzsäure und zum Nachweis der entweichenden Arsenwasserstoffspuren. Hier wollen wir darauf aufmerksam machen, daß während der Spiegelbildung keine Spuren von Chloriden mit dem

[1]) Man löst in der Kälte Zinnchlorür (Stannum chloratum cryst. pro analysi Merck oder Kahlbaum) in rauchender Salzsäure (Acid. hydrochloric. fumans pro analysi Merck oder Kahlbaum). Die Lösung verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser und stellt 3 bis 4 Stück Zinkstangen (Zincum metallic. chem. pur. in bacill. 4 *mm* pro usu forensi Kahlbaum) hinein. Das Zinn scheidet sich unter Wasserstoffentwicklung rasch auf den Zinkstangen schwammig aus und wird nach Aufhören der Ausscheidung von den Zinkstangen entfernt und zum Waschen in destilliertem Wasser gesammelt. Die von Zinn befreiten Zinkstangen werden wieder in die Zinnchlorürlösung gestellt; das ganze Verfahren wird so lange fortgesetzt, wie sich noch Zinn ausscheidet. Das gesammelte schwammige Zinn wird mit destilliertem Wasser mehrmals ausgewaschen, in einer Porzellanschale durch gelindes Erhitzen vom Wasser befreit und im Luftrockenschrank ganz ausgetrocknet.

Wasserstoff entweichen. Dann wird die Luft aus dem Apparat mit Wasserstoff, der durch konzentrierte Kaliumpermanganatlösung und konzentrierte Schwefelsäure geleitet wurde, vollständig vertrieben. Die Quarzspirale wird mit einem Schnittbrenner (8 *cm* Flammenbreite) zum Glühen gebracht. Der geglühte Teil wird von dem Rohrteil, in dem sich der Arsenspiegel ablagert, durch eine Asbestplatte isoliert. Dieser Rohr-

Tabelle II.

Arsenbestimmung mit Zinn und Salzsäure.

Nr.	Vorgelegt Arsen	Gefunden Arsen	Differenz		im Mittelwert	
	γ	γ	γ	%	γ	%
1	5	4,98	— 0,02	— 0,4		
2	5	4,98	— 0,02	— 0,4		
3	5	4,98	— 0,02	— 0,4	— 0,06	— 1,2
4	5	4,92	— 0,08	— 1,6		
5	5	4,92	— 0,08	— 1,6		
6	5	4,86	— 0,14	— 2,8		
7	10	9,88	— 0,12	— 1,2		
8	10	9,72	— 0,28	— 2,8		
9	10	9,70	— 0,30	— 3,0	— 0,37	— 3,7
10	10	9,66	— 0,34	— 3,4		
11	10	9,42	— 0,58	— 5,8		
12	10	9,40	— 0,60	— 6,0		
13	20	19,78	— 0,22	— 1,1		
14	20	19,54	— 0,46	— 2,3		
15	20	19,54	— 0,46	— 2,3	— 0,47	— 2,3
16	20	19,48	— 0,52	— 2,6		
17	20	19,48	— 0,52	— 2,6		
18	20	19,42	— 0,58	— 2,9		
19	50	48,34	— 1,66	— 3,3		
20	50	48,22	— 1,78	— 3,6		
21	50	48,10	— 1,90	— 3,8	— 2,15	— 4,3
22	50	47,74	— 2,26	— 4,5		
23	50	47,56	— 2,44	— 4,9		
24	50	47,14	— 2,86	— 5,7		
25	100	94,8	— 5,2	— 5,2		
26	100	94,8	— 5,2	— 5,2		
27	100	94,5	— 5,5	— 5,5	— 5,80	— 5,8
28	100	93,9	— 6,1	— 6,1		
29	100	93,7	— 6,3	— 6,3		
30	100	93,6	— 6,4	— 6,4		

teil wird zwecks Kühlhaltung mit einem Wollfaden mehrfach umwickelt, auf den aus einem Tropftrichter ständig kaltes Wasser tropft. Nachher wird die Kühleinrichtung der Apparatur durch Einleiten von Wasser in Gang gesetzt, das Arsen und die etwa 12% Salzsäure enthaltende Versuchslösung durch den Trichter der Apparatur in das Entwicklungskölbchen gebracht, der Trichter mit 12%iger Salzsäure nachgewaschen, so daß die ganze Lösung 10—20 *ccm* ausmacht, und die Lösung unter Benutzung eines Asbestdrahtnetzes sofort mit kleiner Flamme erhitzt. Weiter wird die Erhitzung so geregelt, daß die durch die Silbernitratlösung entweichenden Gasblasen noch eben voneinander zu unterscheiden sind. Zum Erreichen dieser Gasgeschwindigkeit wird nach einer gewissen Zeit das Erhitzen bis zum Sieden der Lösung gesteigert und auch Wasserstoff in die Apparatur eingeleitet. Nach 10 Min. Kochen wird das Erhitzen der Lösung und das Glühen des Quarzröhrchens beendet. Der Versuch von Anfang bis zum Abschluß des Erhitzens bzw. des Glühens nimmt etwa 30 Min. in Anspruch, während er bei Verwendung von Zink und Schwefelsäure nach unserer Erfahrung etwa 2 Stdn. lang dauert. Sodann wird die Titrierung des Arsenspiegels genau nach Vorschrift von Gangl und Vázquez Sánchez mit einer 0,001 m-Kaliumjodatlösung durchgeführt. Die Zuverlässigkeit dieser Methode zur Arsenbestimmung von 5—100 γ zeigen die in Tabelle II (S. 418) zusammengefaßten Analysenergebnisse. Die Arsenstammlösungen wurden aus arseniger Säure (pro analysi) bzw. aus einer käuflichen 0,1 n-Lösung von arseniger Säure hergestellt.

Die Daten der Tabelle II (S. 418) zeigen, daß das Arsen durch die Reduktion mit Hilfe von Zinn und Salzsäure mit einer ähnlichen Genauigkei bestimmt werden kann wie nach dem Verfahren von Gangl und Vázque-Sánchez, die als Reduktionsmittel granuliertes Zink und Schwefet säure benutzten. Die Differenzen sind auch hier immer negativ; sz steigen annähernd mit der Ausgangsmenge des Arsens und nur bei 100 γ erreichen sie einen Fehlbetrag von rund 5%. Auf Grund dieser Ergeb

Tabelle III.

Arsenbestimmungen neben Antimon.

Nr.	Vorgelegtes Antimon	Vorgelegtes Arsen	Gefundenes Arsen	Differenz	
	γ	γ	γ	γ	%
1	100	10	9,64	— 0,36	— 3,6
2	20	20	19,80	— 0,20	— 1,0
3	100	20	19,74	— 0,26	— 1,3
4	300	20	19,78	— 0,22	— 1,1
5	100	50	47,40	— 2,60	— 5,2
6	50	70	67,10	— 2,90	— 4,1

nisse muß man die zu bestimmenden Arsenmengen so wählen, daß sie unter 100 γ bleiben. Die Reduktion durch Zinn und Salzsäure hat den großen Vorteil, daß die Durchführung der Bestimmung (bis zur Spiegelbildung) nur etwa 30 Min. in Anspruch nimmt und daß das Antimon nicht zusammen mit Arsen bestimmt wird.

Aus der Tabelle III (S. 419) ist ersichtlich, daß verschiedene Arsenmengen nach unserer Methode auch neben großen Mengen von Antimon mit derselben Genauigkeit bestimmt werden können, als ob das Arsen allein vorhanden wäre.

Zusammenfassung.

1. Nach unseren Erfahrungen kann man nach der Arsenbestimmungsmethode von Gangl und Vázquez Sánchez, die auf der quantitativen Umwandlung des Arsens nach dem Marshschen Verfahren in einen Arsenspiegel und Titrierung des in Jodmonochlorid aufgelösten Spiegels mit Kaliumjodatlösung beruht, Arsenmengen von 5—100 γ bei Anwendung von granuliertem Zink mit einem Fehlbetrag von unter 5% bestimmen. Das von den Verfassern empfohlene Zinkpulver gab bei Arsenmengen unter 50 γ ebenfalls einen Fehlbetrag von unter 5%.

2. Diesen Arsenverlust führen wir darauf zurück, daß einerseits Spuren von Arsenwasserstoff unzersetzt entweichen und andererseits Arsenspuren unter den Versuchsbedingungen nicht zu Arsenwasserstoff reduziert werden.

3. Statt des granulierten Zinks und Schwefelsäure lassen sich 5—100 γ Arsen auch mit Zinn und Salzsäure ohne Störungen und mit ähnlicher Genauigkeit (Fehlbetrag unter 5%) bestimmen. Der Arbeitsgang mit Zinn und Salzsäure nimmt viel weniger Zeit (etwa 30 Min. statt 2 Stdn.) in Anspruch.

4. Nach der Methode von Gangl und Vázquez Sánchez wird auch das Antimon beim Arsen mitbestimmt. Zur Ausschaltung des Antimons ist die Reduktion des Arsens zu Arsenwasserstoff durch Zinn und Salzsäure besonders geeignet, da durch diese Mittel das Antimon nicht zu Antimonwasserstoff reduziert wird.

5. Nach unserer Methode läßt sich das Arsen auch neben großen Mengen von Antimon mit einem Fehlbetrag von weniger als 5% bestimmen.

Über zwei neue spezifische Cerreaktionen.

Von

E. Herzfeld

Aus dem Chemischen Institut der Kgl. Universität Genua.
(Direktor: Prof. Dr. L. Rolla.)

[Eingegangen am 23. November 1938.]

Über spezifische Reaktionen der einzelnen seltenen Erden sind in der Literatur nur ganz wenige Angaben zu finden. Abgesehen von der Farbe und dem Äquivalentgewicht sind wir auf spektralanalytische Methoden angewiesen, wenn wir die Identität und Reinheit einer Erde festzustellen haben.

Nach F. Feigl[1]) soll Cer mit Benzidin empfindlich reagieren. G. Beck[2]) fand erst jüngst, daß Europium neben anderen seltenen Erden spezifisch mit Kakothelin reagiert. Die Empfindlichkeit der bei Anwesenheit von Zink und Salzsäure auftretenden Violettfärbung soll 3 γ betragen.

In den folgenden Untersuchungen sollte zuerst festgestellt werden, ob die obige Cer-Benzidin-Reaktion spezifisch ist und welche Empfindlichkeit sie bei der hier gebrauchten Versuchsanordnung zeigt. Es standen mir folgende 8 reine Präparate teils als Benzolsulfonate [z. B. $(C_6H_5.SO_3)_3La$], teils als Chloride zur Verfügung:

Yttrium[3])	(88,92)
Lanthan	(138,92)
Cer	(140,13)
Praseodym . . .	(140,92)
Neodym	(144,27)
Samarium	(150,43)
Europium	(152,0)
Gadolinium . . .	(156,9)

Es wurden stets wäßrige Lösungen hergestellt, die in 1 *ccm* 1 *mg* der seltenen Erde enthielten. Zur Herstellung der Verdünnungsreihen wurden jeweils 10 Röhrchen wie folgt beschickt: In das erste Röhrchen brachte man 3,5 *ccm* 50%iges Glycerin, in die übrigen je 2 *ccm*. Nun bekam das erste Röhrchen 0,5 *ccm* (= 500 γ) der entsprechenden Lösung der seltenen Erde. Man vermischte den Inhalt dieses Röhrchens, pipettierte 2 *ccm* davon in das zweite Röhrchen usw., bis das neunte Röhrchen erreicht war, aus dem 2 *ccm* weggegossen wurden. Die Reihe enthält von 250 bis 1 γ absteigende Mengen. Das zehnte Röhrchen diente als Kontrolle.

[1]) Österr. Chem. Ztg. **22**, 124 (1919). — [2]) Mikrochim. Acta **3**, 141 (1938). — [3]) Die eingeklammerten Zahlen geben die Atomgewichte der internationalen Tabelle 1938 an.

Hierauf erhielten alle Verdünnungsreihen der 8 seltenen Erden je 1 Tropfen konzentriertes Ammoniak, nach dem Schütteln je 1 Tropfen einer 1%igen Benzidinlösung (in gleichen Teilen Alkohol und Glycerin gelöst) und nach nochmaligem Vermischen unter Schütteln je 3 Tropfen Eisessig. In den ersten 3 Röhrchen der Cerreihe trat sofort eine deutliche Grünfärbung auf, die bald abblaßte. Die Lösungen in allen übrigen Reihen blieben farblos. Bei sofortiger Prüfung im Tyndallmeter[1]) war kein Tyndalleffekt festzustellen; es handelt sich hier demnach um eine molekulare Lösung. Die Benzidinreaktion ist also spezifisch für Cer und zeigt eine Empfindlichkeit von 62 γ.

In seinem Lehrbuch über seltene Erden hat L. Rolla[2]) auf deren Reaktionsfähigkeit mit Polyphenolen hingewiesen[3]). Es war also naheliegend, auch das Tannin zu prüfen. Auch hier wurden, wie oben, die 8 Verdünnungsreihen der seltenen Erden bereitgestellt. Jedes Röhrchen erhielt 5 Tropfen einer 1%igen Lösung von Tannin in 50%igem Glycerin und 5 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumacetat in 50%igem Glycerin. Nach dem Vermischen wurde 1 Stde. stehen gelassen und dann im Tyndallmeter abgelesen.

Empfindlichkeitsgrenze		Bemerkungen
Yttrium	8 γ	grauer Tyndallkegel
Lanthan	12 γ	„ „
Cer	8 γ	blauvioletter „
Praseodym	8 γ	grauer „
Neodym	12 γ	„ „
Samarium	8 γ	„ „
Europium	8 γ	gelblicher „
Gadolinium	8 γ	grauer „

Die Tanninreaktion ist demnach für Cer spezifisch und viel empfindlicher als die Benzidinreaktion.

Eine zweite, für Cer spezifische Reaktion konnte mit Carminsäure gefunden werden. Die 8 Verdünnungsreihen wurden wie oben bereitet. In jedes Röhrchen brachte man je 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumacetat in 50%igem Glycerin, vermischte und fügte dann noch je 2 Tropfen Carminsäure (aus gesättigter alkoholischer Lösung, die mit Wasser zehnfach verdünnt wurde) hinzu. Nach 24 Stdn. Stehen war der Inhalt aller Röhrchen bei Tageslicht rot, im Tyndallmeter bei Quarzlicht ging die Farbe von Blauviolett in Rot über mit rötlichem Tyndallkegel. Die Empfindlichkeitsgrenzen waren dieselben wie bei

---

[1]) J. Erdös, diese Ztschrft. 80, 122 (1930). — [2]) Le Terre Rare, Bologna (1929), S. 272. — [3]) Siehe auch L. Fernandes, Gazz. chim. ital. 55, 616 (1925); ferner J. Kisser und Y. Kondo, Mikrochemie, Molisch-Festschrift S. 259 (1936); vgl. diese Ztschrft. 114, 381 (1938).

der obigen Tanninreaktion. Nur in der Cerreihe nahm mit zunehmender Cermenge sowohl die Intensität des Tyndallkegels als auch die blauviolette Färbung allmählich ab (fast bis Farblos). Auch hier war die Empfindlichkeitsgrenze 8 γ.

Zur Anwendung obiger spezifischer Reaktionen wurden Praseodymammoniumdoppelsalze auf ihren Gehalt an Cerverunreinigungen geprüft. 40—50 *g* der Salze wurden in wenig Wasser gelöst, mit 20—30 *ccm* 12%iger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung und einigen Tropfen verdünntem Ammoniak versetzt. Nach 24 Stdn. schieden sich gelbbraune Flocken von Cerhydroxyd ab, die in einem Zentrifugierglas gesammelt wurden. Nach wiederholtem Auswaschen wurde der Rückstand in konz. Salzsäure gelöst und die klare Lösung in einer Glasschale völlig eingedampft. Der Rückstand wurde mit kleinen Anteilen Wasser gelöst; die Lösung wurde filtriert und auf 20 *ccm* aufgefüllt. Von dieser Lösung stellte man sich wie oben Verdünnungsreihen her und führte die spezifischen Reaktionen aus. Aus dem erhaltenen Grenzwert konnte die vorhandene Cermenge schätzungsweise berechnet werden. Präparat III z. B. enthielt 48 *mg*-% Cer, Präparat IV dagegen nur noch 10 *mg*-% Cer.

Schließlich wurde noch die Empfindlichkeit der Cerfällung mit Wasserstoffsuperoxyd geprüft. Eine Verdünnungsreihe einer Cerlösung wurde wie oben bereitet. Jedes Röhrchen erhielt je 2 Tropfen Perhydrol (10 *ccm* Perhydrol Merck + 10 *ccm* Glycerin), ferner je 1 Tropfen von 10%igem Ammoniak. Nach 2 Stdn. trat Gelbfärbung mit weißem Tyndallkegel auf. Die Empfindlichkeitsgrenze betrug 16 γ.

Eine neue gravimetrische Methode für die Kupferbestimmung.

Von

P. Spacu.

[Eingegangen am 2. Dezember 1938.]

Da die klassischen Methoden für die quantitative Trennung des Kupfers von Mangan entweder langwierig oder nicht genügend genau sind, habe ich eine Methode aufzufinden versucht, welche die Bestimmung eines der beiden Elemente als Komplexverbindung erlaubt und die soeben erwähnten Nachteile nicht aufweist.

Es sollte also ein Reagens gefunden werden, das nur mit einem von den genannten Metallen eine unlösliche Komplexverbindung gibt, die Bestimmung des anderen Metalls in der filtrierten Lösung aber nicht verhindert.

Es ist schon lange bekannt[1]), daß die Dichromate der Metalle, die eine ausgeprägte Restaffinität besitzen, mit Pyridin Komplexverbindungen von der Zusammensetzung $[MePy_n]Cr_2O_7$ geben, die mehr oder weniger beständig und in Wasser schwer löslich sind.

Hiervon ausgehend, wurde schon die Verbindung $[HgPy_2]Cr_2O_7$ von G. Spacu und J. Dick[2]) für die Quecksilber-Bestimmung benutzt.

Da die entsprechende Manganpyridinverbindung leicht löslich ist (sie scheidet sich nur in sehr konzentrierten Lösungen aus), die Kupferverbindung dagegen schon in verdünnten Lösungen sich abscheidet, habe ich die Bedingungen für eine gravimetrische Bestimmung des Kupfers festzustellen versucht. Um mich über die Zusammensetzung, Beständigkeit und Löslichkeit der Verbindung zu vergewissern, habe ich folgende Versuche angestellt.

Versetzt man eine wäßrige Kupfersalzlösung mit Pyridin im Überschuß (bis die blaue Farbe des Komplex-Kations $[CuPy_4]^{\cdot\cdot}$ eintritt) und nachher mit einer konzentrierten Lösung von Ammonium- oder Kaliumdichromat, so entsteht sofort ein hellgrüner Niederschlag von der Zusammensetzung $[CuPy_4]Cr_2O_7$. Falls man aber bei etwa 40^0 arbeitet, so fällt mit der Zeit ein krystalliner dunkelgrüner Niederschlag aus, der sich sehr rasch auf dem Boden des Becherglases absetzt.

Dieser Niederschlag ist so gut wie unlöslich in einer pyridin- und dichromathaltigen wäßrigen Lösung, in Aceton (das einige Tropfen Pyridin enthält) sowie auch in Äther.

Auf Grund dieser Eigenschaften ist es mir gelungen, eine neue gravimetrische Methode so zu gestalten, daß sie eine rasche und bequeme Kupferbestimmung in höchstens 1 Stde. erlaubt.

Ausführung der Methode. Man versetzt die neutrale oder schwach saure Kupfersalzlösung (falls die Lösung stark sauer ist, fügt man Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, da die Gegenwart von Ammoniumsalzen unschädlich ist und sogar die Ausfällung eines krystallinen Niederschlags begünstigt), deren Volumen zwischen 100 und 150 *ccm* (für 0,032 *g* Cu) schwanken kann, mit 0,5 *g* Ammoniumnitrat und Pyridin im Überschuß, erhitzt auf etwa 30—40^0 und fügt eine kalte konzentrierte Lösung von Ammonium- oder Kaliumdichromat hinzu (ein größerer Überschuß an Dichromat schadet keineswegs). Jetzt kühlt man in irgend einer Weise ab, wobei sich allmählich schöne, dunkelgrün gefärbte kleine Krystalle abscheiden. Nach dem Erkalten filtriert man durch einen Berliner Porzellanfiltertiegel B_2 oder A_2. Der mit Hilfe einer Waschflüssigkeit (die in 100 *ccm* Wasser bis 0,3 *g* Ammoniumdichromat und

[1]) S. H. C. Briggs, Ztschrft. f. anorg. Chem. **56**, 246, 254 (1908); vgl. diese Ztschrft. **76**, 273 (1929); **94**, 118 (1933). N. Parravano und A. Pasta, Gazz. chim. ital. **37**, 252, 255 (1907); vgl. diese Ztschrft. **94**, 118 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **76**, 273 (1929).

0,3 *ccm* Pyridin enthält) völlig in den Tiegel gebrachte Niederschlag wird noch 2—3mal mit der gleichen Waschflüssigkeit, 2—3mal mit je 1 *ccm* pyridinhaltigem Aceton (0,5—1 *ccm* Pyridin für 100 *ccm* Aceton) und schließlich noch 2—3mal mit je 2 *ccm* Äther gewaschen. Man trocknet 5—10 Min. lang in einem Vakuumexsiccator und wägt.

Damit während dieser Zeit der Verbindung kein Pyridin entzogen wird, soll der Vakuumexsiccator kein Calciumchlorid, sondern zwei oder drei Kaliumhydroxyd- (oder Natriumhydroxyd-)Stäbchen enthalten.

Aus dem Gewicht des gewogenen Niederschlags von der Formel $[CuPy_4]Cr_2O_7$ läßt sich das Kupfer nach der üblichen Formel:

$$Cu\% = \frac{F \cdot a \cdot 100}{e}$$

berechnen, in der a die Auswage, e die Einwage, F der Umrechnungsfaktor 0,10673 ($\log F = -1{,}02830$) ist.

Die in der folgenden Tabelle mitgeteilten Ergebnisse der Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit dieser Methode.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendet $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ *g*	Gewogen $[CuPy_4]Cr_2O_7$ *g*	Gefunden Cu %	Berechnet Cu %
1	0,1199	0,2853	25,40	25,46
2	0,1141	0,2706	25,32	„
3	0,1136	0,2703	25,40	„
4	0,1458	0,3485	25,50	„
5	0,1261	0,2978	25,20	„
6	0,1851	0,4416	25,46	„
7	0,1315	0,3128	25,39	„
8	0,1113	0,2650	25,41	„
9	0,1305	0,3098	25,35	„
10	0,1477	0,3522	25,45	„

Wie zu bemerken ist, sind einige der obigen Ergebnisse etwas zu niedrig ausgefallen, doch überschreitet der absolute Fehler den Wert von 0,8% nicht.

Wenn diese neu angegebene Methode etwas weniger empfindlich ist als die klassische Methode von G. Spacu und J. Dick, nach der das Kupfer als $[CuPy_2(SCN)_2]$ bestimmt wird, so erlaubt sie dagegen die vollkommene Trennung des Kupfers von Mangan; diese war für mich das Hauptproblem; sie wird in Kürze veröffentlicht werden.

Bukarest (Rumänien), Technische Hochschule.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. P. Haas.

Literatur. Karl A. Hofmann und U. R. Hofmann, Anorganische Chemie. 8. Auflage. 796 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1939. Preis geb. RM. 22.—.

Von dem bekannten Lehrbuch der anorganischen Chemie von K. A. Hofmann liegt die 8. Auflage vor, die von K. A. Hofmann und U. R. Hofmann herausgegeben worden ist. Da die früheren Auflagen dieses ausgezeichneten Buches, das heute wohl das am meisten benutzte Lehrbuch der anorganischen Chemie ist, an dieser Stelle besprochen worden sind[1]), genügt der Hinweis, daß nun nach einem Zwischenraum von etwa 7 Jahren eine Neuauflage vorliegt. Der Name der Verfasser bürgt dafür, daß die neue Auflage sehr sorgfältig durchgearbeitet und auf den neuesten Stand gebracht worden ist; dabei ist es gelungen, den Umfang des Buches nicht weiter anschwellen zu lassen. Die neue Auflage umfaßt nur 12 Seiten mehr als die vorhergehende.

H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie. I. Band. 2. Auflage. 807 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1939. Preis geb. RM. 26.—.

Auf die erste Auflage dieses Buches ist an dieser Stelle[2]) hingewiesen worden. Die zweite Auflage, die nunmehr vorliegt, ist um etwa 90 Seiten gewachsen; schon dadurch ist rein äußerlich zum Ausdruck gebracht, daß die neue Auflage nicht etwa ein Abdruck der ersten ist, sondern eine Neubearbeitung darstellt. Es genügt an dieser Stelle auf das Erscheinen der neuen Auflage hinzuweisen. Das ausgezeichnete Buch wird sich sicher viele neue Freunde erwerben.

H. Biltz, Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. 22. und 23. Auflage. Bearbeitet von Wilhelm Klemm und Werner Fischer. 174 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1938. Preis geb. RM. 5.80.

Etwa vor Jahresfrist konnte an dieser Stelle[3]) auf die vollkommen neu bearbeitete 21. Auflage dieses Buches hingewiesen werden. Heute liegt nun schon die 22. und 23. Auflage vor, ein Beweis dafür, daß diese experimentelle Einführung in die anorganische Chemie sich großer Beliebtheit erfreut und daß die Änderungen, die die Bearbeiter in der vorigen Auflage gegenüber den früheren Auflagen haben eintreten lassen, Billigung und Würdigung weiter Kreise gefunden haben. Gegenüber der vorigen Auflage sind wesentliche Änderungen nicht vorgenommen worden. Neu ist die Hervorhebung wichtiger Reaktionen durch einen senkrechten

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **65**, 323 (1924/25); **76**, 289 (1929); **85**, 155 (1931). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **88**, 282 (1932). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 30 (1938).

Strich am Rand. Diese Neuerung kommt dem Wunsch vieler Benutzer des Buches entgegen und ist sicher recht zweckmäßig. Einer weiteren Empfehlung bedarf das Buch nach dem Gesagten nicht mehr.

K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Praktische Einführung in die physikalische Chemie. Zweiter Teil: Die chemische Reaktion. 172 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1938. Preis brosch. RM. 7.—.

Eine chemische Reaktion kann sich in Gasen, Flüssigkeiten oder festen Körpern vollziehen. Am wichtigsten sind die chemischen Vorgänge in Flüssigkeiten und an Grenzflächen. Aus diesem Grund haben Wolf und Trieschmann in dem zweiten Teil ihrer praktischen Einführung in die physikalische Chemie Betrachtungen über den Zustand der Ionen und Moleküle in Flüssigkeiten und an Grenzflächen den chemischen Reaktionen vorangestellt, da Betrachtungen über das im ersten Teil[1]) Gesagte hinaus für das Verständnis molekularer Vorgänge bei chemischen Reaktionen erforderlich sind. Dementsprechend werden zunächst die Ionen in Flüssigkeiten behandelt. Allgemeinen Angaben über Elektrolyte folgen Ausführungen über elektrochemische Grundreaktion und Folgereaktion, um die Vorgänge an den Elektroden verständlich zu machen, und mehrere Versuche aus diesem Gebiet. Der folgende Abschnitt „Ionen in Flüssigkeiten", der die Vorgänge im Elektrolyten behandelt, bringt nach eingehender Besprechung der Grundlagen einige 20 verschiedene Versuche. In dem zweiten großen Abschnitt werden die Moleküle in Oberflächen abgehandelt. Nach Darlegung der Grundlagen werden etwa 20 verschiedene Versuche aus den verschiedensten Gebieten (z. B. chromatographische Analyse, Beobachtung des Tyndall-Effektes an Kolloiden, Ultrafiltration, Emulgatoren usw.) beschrieben. Etwa das letzte Drittel des Buches behandelt die chemische Reaktion mit 18 Versuchen und Teilversuchen. Das Buch schließt sich in seiner sorgfältigen Bearbeitung an den früher empfohlenen ersten Teil an und wird im physikalisch-chemischen Praktikum von den Studierenden sicherlich da, wo der erste Teil eingeführt ist, mit Vorteil verwendet werden können.

H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Mitbearbeitet von K. Cruse. 315 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1938. Preis geb. RM. 12.—.

Das vorliegende kurze Lehrbuch der physikalischen Chemie entspricht zweifellos einem Bedürfnis, da die bekannten modernen Lehrbücher zu umfangreich sind für solche Studierenden der Chemie, denen die physikalische Chemie nicht Hauptfach, sondern Hilfswissenschaft ist. Das Buch behandelt nach einem sehr nützlichen Überblick über gebräuchliche Formelzeichen und einer Zusammenstellung der wichtigsten Buchliteratur zunächst die Eigenschaften der stofflichen Zustände, dann die chemische Energetik und Gleichgewichtslehre, hierauf die chemische Kinetik und schließlich die chemischen Kräfte und den Aufbau der

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 34 (1937).

Materie. Hier finden sich kurz und klar gefaßte interessante Ausführungen über den Atomkern, die Atomhülle, die polare Bindung, die unpolare Bindung und die zwischenmolekularen Kräfte. Als Anhang werden noch einige Tabellen gegeben, aus denen man häufig benutzte Konstanten und Faktoren entnehmen kann.

B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie. Gleichgewicht und „Resonanz". 204 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1938. Preis brosch. RM. 14.—.

In der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, die R. Pummerer herausgibt, ist als neuester Band eine Monographie über Tautomerie und Mesomerie (Gleichgewicht und Resonanz) erschienen, die einen guten Überblick über das behandelte Gebiet gibt. Besonders lehrreich sind auch die Beispiele aus den verschiedenen Gebieten der organischen Chemie.

E. Merck, Die Bestimmung des Redoxpotentials mit Indikatoren (r_H-Messung). 26 Seiten. 1938.

Daß die Oxydations-Reduktions-Vorgänge zu den für den Chemiker wichtigsten Reaktionen zu rechnen sind, ist allgemein bekannt. Weniger bekannt ist die Meßzahl, die die Oxydations- oder Reduktionskraft von Lösungen eindeutig festlegt und die eine ebenso wichtige Kennzahl ist wie etwa der p_H-Wert hinsichtlich des Säuren- oder Basengehaltes von Lösungen. Das vorliegende Heftchen gibt eine kurze Anleitung, wie man das Redoxpotential (den r_H-Wert) einfach und bequem mit Hilfe geeigneter Farbindikatoren messen kann. Analog dem p_H-Wert ist der r_H-Wert ein negativer Logarithmus, und zwar der negative Logarithmus eines Wasserstoffdruckes als unmittelbares Maß der Reduktionskraft, mit der das Platin der Elektrode jeweils beladen sein müßte (oder doch beladen gedacht sein kann), wenn eine der Lösung entsprechende Reduktionswirkung erzeugt werden soll. Die p_H-Messung mittels Indikatoren hat sich allgemein eingeführt, und es ist kein Zweifel, daß auch die Messung des r_H-Wertes sich in Kürze einführen wird. Dazu den Weg zu weisen und eine kurze, klare Anleitung zu geben, beabsichtigt die vorliegende Schrift, an deren Schluß die wichtigste einschlägige Literatur verzeichnet ist und eine Skala von Indikatoren für r_H-Werte von 2—29 mitgeteilt wird. R. Fresenius.

Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse. Qualitative Analysen und colorimetrische Schätzungen werden von H. Schäfer[1]) auf einer Tüpfelplatte[2]) ausgeführt, die aus nahezu farblosem, chemisch beständigem Jenaer Geräteglas besteht. Man kann Niederschläge und Lösungen von beliebiger Farbe gegen einen beliebig gefärbten Untergrund beobachten und die Sichtbarkeit schwacher chemischer Reaktionen erheblich verbessern. An zwei Stellen der von einem erhöhten Rand umsäumten Platte sind am Boden Querleisten angebracht, so daß die Papierunterlagen leicht ausgewechselt werden

[1]) Mikrochim. Acta **1**, 144 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **115**, 347 (1938/39). — [2]) P. H. Prausnitz und H. Schäfer, Österr. Chem. Ztg. **39**, 114 (1936).

können und der Boden der Platte geschont wird. Die in vier Reihen angeordneten Tüpfelgruben haben verschiedene Weite und Tiefe. — Grenzkonzentrationen einiger qualitativer Reaktionen auf der Glastüpfelplatte: Die Nachweise werden bei Tageslicht ausgeführt[1]). Weiße oder schwarze Papiere pflegen die geeignetsten Unterlagen zu sein. Will man mit ein und derselben Unterlage sowohl hellere als auch dunklere Reaktionsprodukte erkennen, so bewährt sich am besten ein silberfarbener, gegebenenfalls ein brauner oder grauer Untergrund. Mit 0,033 *ccm* Probe- und 0,013 *ccm* Reagenslösung erhält man folgende Grenzkonzentrationen: 1. Bariumnachweis als Sulfat: Gegen schwarze Unterlage 1:140000. 2. Chromnachweis als Bleichromat: Gegen schwarze Unterlage 1:600000. 3. Eisennachweis mit Kaliumferrocyanid: Gegen weiße und silberne Unterlage 1:1000000. 4. Nickelnachweis mit Dimethylglyoxim: Gegen weiße und silberne Unterlage 1:90000. — Bei Beobachtungen der Ultraviolettfluorescenz arbeitet man mit nicht fluorescierenden, dunkelfarbigen Unterlagen. Bei stärkerer Fluorescenz gestattet die Glastüpfelplatte auch einen Fluorescenznachweis im Tageslicht: Man bringt unter den Probetropfen je zur Hälfte eine weißes und ein schwarzes Papier. Man erkennt derart z. B. bei Fluorescein gegen den weißen Untergrund die gelbe, fast fluorescenzfreie Eigenfarbe der Lösung, während gegen den schwarzen Untergrund fast nur die grüne Fluorescenz sichtbar wird. — Tüpfelcolorimetrische und mineralanalytische Anwendungen sind in den betreffenden Abschnitten angegeben.

B. L. Clarke und H. W. Hermance[2]) verbessern die Tüpfeltechnik auf Papier. Sie versuchen unter Anlehnung an Fr. L. Hahn[3]). Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit von Tüpfelreaktionen durch Verwendung einer besonders montierten Capillarbürette und dünner, dichter Papiere zu erhöhen, die mit Reagenzien imprägniert sind, deren Löslichkeit in den wäßrigen Probelösungen gering ist. Man läßt auf eine kleine Oberfläche des Reagenspapiers durch die capillare Öffnung ein gemessenes Lösungsvolumen mit einstellbarer Ausflußgeschwindigkeit austreten. H. W. Hermance[4]) beschreibt diese Art von Tüpfelpapier-Imprägnierung, die an das Prinzip des Sulfidfadens von F. Emich anknüpft, auch an anderer Stelle. Die Trennung zweier oder mehrerer Substanzen durch capillare Ausbreitung wird durch dieses Verfahren verschärft. Denn es würde 1. ein Reagens, das in der Probelösung leicht löslich ist, von dieser bei ihrem Eintritt in das mit dem Reagens imprägnierte Papier zum Teil ausgewaschen und daher verdünnt werden; 2. sind viele lösliche Imprägnierungsreagenzien, z. B. Alkalisalze, im Papier unbeständig, während die Salze desselben Anions mit anderen Metallen oft recht gut haltbar sind; 3. kann die Konzentration des reaktionsfähigen Ions durch geeignete Auswahl des Imprägnierungssalzes geregelt und die Spezifität der Probe verbessert werden. Kaliumxantho-

[1]) Feinste Trübungen werden durch ihren Tyndalleffekt nachgewiesen. — [2]) Ind. Eng. Chem., Analytical Edition **9**, 292 (1937). — [3]) Mikrochemie **10**, 313 (1931). — [4]) Mikrochemie **21**, 300 (1937).

genat z. B. zersetzt sich rasch im Papier und fällt fast alle Schwermetalle aus. Durch Imprägnieren mit Cadmiumxanthogenat jedoch erhält man ein monatelang haltbares Reagenspapier, das nur mit Kupfer und Molybdän reagiert. Zink- und Cadmiumferrocyanid treten an Stelle von Kaliumferrocyanid. Halogen-Ion wird mit Silberchromatpapier nachgewiesen. Zink-, Cadmium- und Antimonsulfidpapier haben jedes seine eigene Sulfid-Ionen-Konzentration und fällen daher nur diejenigen Metalle, deren Sulfide entsprechend niedrige Löslichkeitsprodukte haben. Diese Papiere dienen daher zur Kontrolle der Sulfid-Ionen-Konzentration. AntimonIII-sulfidpapier z. B. fällt Kupfer, Silber und Quecksilber in Gegenwart von Zink, Blei, Cadmium, Zinn, Eisen, Nickel und Kobalt. — Bereitung der Reagenspapiere: Das Papier wird zuerst mit einer Lösung getränkt, die eines der zu fällenden Ionen enthält, getrocknet, dann rasch in eine Lösung getaucht, die das andere Ion enthält, gründlich gewaschen und getrocknet. Es ist zu vermeiden, daß Reagens und entstandener Stoff Löslichkeitsprodukte von ungefähr gleicher Größenordnung haben, da in diesem Falle die Empfindlichkeit herabgesetzt und die Reaktion verlangsamt wird. Diese Imprägnierungsart ist auch für Kontaktdrucke geeignet.

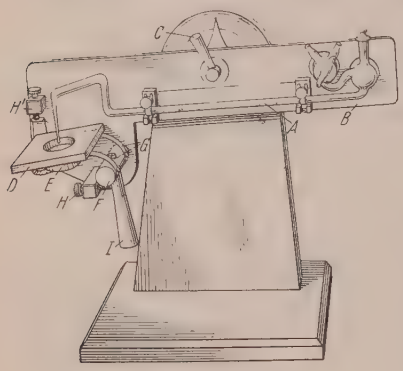


Abb. 72.

Die Tüpfelvorrichtung (siehe Abb. 72) besteht im wesentlichen aus der Mikrobürette A, die man aus einer Thermometercapillare herstellt. Sie faßt 0,05 *ccm* und ist in Tausendstel geteilt. Die capillare Auslaufspitze liegt rechtwinklig vor der Bürettenachse, aber in derselben Ebene. A ist auf einer Kunstharzplatte B montiert, die auf einem Gestell an einer waagerechten Achse von der Horizontalen bis zur Senkrechten geneigt werden kann. Die Befestigungsmutter C hält B in beliebiger Lage fest. Das Papier wird an die Bürettenspitze durch den Kunstharztisch D leicht angedrückt. D hängt mit den Bandfedern G am drehbaren Zapfen F, der somit die Neigung von D bewirkt. Die feuchte Stelle des Papiers liegt innerhalb der kreisförmigen Aussparung. In einer flachen Vertiefung sitzt eine Glaskapsel E, die durch eine Federklemme festgehalten wird. D dient zur Einwirkung gasförmiger Reagenzien auf das Papier während des Auftragens der Probelösung. Die Höhenlage von D wird durch die Schrauben H und H′ geregelt. — A wird mit der Probelösung von der Spitze her mit Hilfe des Zweiwegehahnes (rechts) gefüllt, der mit einer kleinen Birne kommuniziert und Ansätze für Druck- oder Saugluft trägt. Man kann den Büretteninhalt auch in gewöhnlicher Weise durch den Tubus auf das Papier bringen. Reinigungsflüssigkeiten und Waschwasser werden durch den Tubus eingeblasen und durch die

Bürette hinausgedrückt. Die Spitze von A ist zu einer Mündung von 0,5 *mm* lichter Weite ausgezogen. — Beim Tüpfeln wird aus der bis zur Nullmarke gefüllten Bürette A eine gemessene Flüssigkeitsmenge ausfließen gelassen, indem man B bis zu dem Winkel neigt, der die für den betreffenden Nachweis als optimal ermittelte Ausflußgeschwindigkeit ergibt. Die Ausflußgeschwindigkeit soll nicht größer sein als die Reaktionsgeschwindigkeit. Man kann das Papier während des Nachweises auch erwärmen.

Das Verfahren ist 5—100mal genauer als die übliche Tüpfelmethode und kann die Grundlage für eine quantitative Tüpfelanalyse bilden.

Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse liefert H. Fritz[1]). Elektrotüpfeln auf blanken Metallen. Als Vorarbeit zu einer Trennung einzelner Metalle bzw. Metallgruppen wird an reinen Metallsalzlösungen der Verlauf der Ausfällung elektrochemisch edlerer Metalle aus ihren Lösungen studiert und es werden die Empfindlichkeitsdaten dieser Reaktionen bestimmt. Es wird ferner geprüft, in welcher Weise gelöste Elektrolyten, welche die Metallsalzlösungen im qualitativen Analysengang begleiten, auf das blanke Metall einwirken, auf dem die Tüpfelreaktion ausgeführt wird.

1. Vorversuche mit Vergleichslösungen auf Kupferblech (Blindversuche). Ein rechteckiges, glattes, beiderseits hochglanzpoliertes Kupferblech wird vor jedem Gebrauch nachpoliert und mehrmals mit Wasser und Alkohol gewaschen. Es werden bei jedem Einzelversuch je 6 Mikrotröpfchen von 0,005 *ccm* mit einer in 0,001 *ccm* geteilten 0,1 *ccm*-Mikropipette nebeneinander aufgetragen. — Die bei der Fällung eines edleren Metalles in Lösung gehende äquivalente Kupfermenge kann im Mikrotröpfchen nachgewiesen werden. Sollte das Kupfer II-Ion bei niedrigem Metallgehalt der Probelösung auch nach Aufsaugen mit Filtrierpapier mit freiem Auge nicht mehr sichtbar sein, so wird es durch empfindliche Mikroreaktionen nachgewiesen. — Die Vorversuche befassen sich mit der Einwirkung von Ammoniumchloridlösungen verschiedener Konzentration mit und ohne Ammoniakzusatz. Es wird ferner das Aussehen des an der Luft eingetrockneten Mikrotröpfchens beobachtet („Trockenbild"). Auch den Krystallisationsbeginn, der sich durch Bildung eines Häutchens auf dem Tröpfchen zu erkennen gibt, verfolgt man zeitlich und stellt das Aussehen und die Färbung des Häutchens bei senkrechter und seitlicher Beleuchtung fest. Im Trockenbild, das stark von der Konzentration der silberfreien Vergleichslösungen abhängt, kommt die Randzone[2]) besonders gut zum Ausdruck. Versuchsergebnisse: a) Mit zunehmender Verdünnung ändert sich die Farbe des Trockenrückstandes der silberfreien Vergleichslösungen, was im Original für einige Konzentrationen genauer beschrieben ist. Sowohl verhältnismäßig konzentrierte als auch verdünnte Ammoniumchloridlösungen greifen das Kupfer wenig oder nicht an, während solche von dazwischen liegenden

[1]) I. Mitteilung: Mikrochemie **22**, 34 (1937); siehe H. Fritz, Mikrochemie **19**, 6 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **109**, 199 (1937). — [2]) Siehe H. Fritz, Mikrochemie **19**, 6 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 199 (1937).

Konzentrationen im Trockenbild eine sogar mit freiem Auge sichtbare chemische Einwirkung unter Kupfer II-chlorid-Bildung zeigen. — Arbeitet man mit silberhaltigen Lösungen, so hat man am besten einen geringen Ammoniaküberschuß zu verwenden, während von Ammoniak eher mehr als zu wenig zu nehmen wäre, wenn man den Silbergehalt auch nach dem Trockenbild beurteilen will. — b) Vergleichslösungen verschiedener Konzentration zeigen verschieden rasche Hautbildung, frühestens nach 5 Min., während sie bei sehr verdünnten Lösungen auch nach 40 Min. nicht eintritt. Die Krystallhaut zeigt keine Eigenfarbe, sondern nur einen rötlichen Reflex. Die Tröpfchen trocknen auch bei hohen Konzentrationen verhältnismäßig rasch und vollständig ein.

2. Verhalten silberhaltiger Lösungen beim Tüpfeln auf Kupferblech. Eine Reihe von ammoniakalischen Silberlösungen wird sofort nach ihrer Bereitung zur Untersuchung verwendet. Die auftretende Trübung erscheint spätestens nach 1—2 Min. deutlich: man erreicht bei Beobachtung mit freiem Auge eine Erfassungsgrenze von 0,2 γ Silber/0,005 *ccm*. Trockenbild, Krystallhautfärbung und Austrocknungszeit weichen oft kennzeichnend von dem Verhalten der silberfreien Lösungen ab. Auch in silberhaltigen Lösungen beeinflußt die Konzentration der Begleitstoffe den Reaktionsverlauf im stehenden Tropfen. Die Krystallhaut erscheint z. B. noch bei 0,002% Silber (entsprechend 0,1 γ Silber/0,005 *ccm*) im reflektierten Licht bläulich. Die silberhaltigen Mikrotröpfchen sind bei dieser Verdünnung nach 2 Stdn. noch nicht ganz ausgetrocknet. Bei 0,001% Silber (entsprechend 0,05 γ Silber/0,005 *ccm*) ist keine Hautbildung mehr festzustellen, wohl aber ist das Tröpfchen mit einem deutlich sichtbaren, dunkelbraunen Rand umgeben.

Im Original sind einige kennzeichnende Trockenbilder bei bestimmten Gehalten der Probelösung an nebeneinander vorhandenem Silber-Ion, Ammoniumchlorid und Ammoniak ausführlicher beschrieben.

In einer zweiten Mitteilung versucht H. Fritz[1]) 3. Trockenbilder verdünnter Ammoniaklösungen auf Handels-(Elektrolyt-) Kupfer zu deuten. Von einer bestimmten Mindestkonzentration an Ammoniak angefangen, unterhalb deren sich keine Haut bildet, erscheint im Mikrotropfen eine Trübung. Trotz gründlichster Reinigung der Kupferoberfläche kann die Hautbildung am Mikrotropfen nicht verhindert werden; sie nimmt jedoch auf den Verlauf und die Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen keinen erkennbaren Einfluß. — Die Trockenbilder scheinen verschieden auszusehen, je nachdem, ob der Tropfen Substanzen enthält, die die Oberflächenspannung erhöhen oder erniedrigen. Die Wirkung der Oberflächenspannung ist sowohl in der Randzone als auch an der Oberfläche des eingetrockneten Tropfens zu erkennen. — Fritz nimmt auf Grund seiner Versuche an, daß Ammoniakkonzentrationen bis zu 0,2% beim Tüpfeln auf Kupfer unbedenklich sind. Trübungsreaktion und Trockenbilder zeigen im Bereiche von 1 γ/0,005 *ccm* abwärts die deutlichsten Unterschiede.

[1]) Mikrochemie **22**, 168 (1937).

4. Verhalten von Quecksilbersalzlösungen beim Tüpfeln auf Kupferblech. a) Bei Versuchen mit stärkeren Mercurichloridlösungen (1 γ/0,005 *ccm*) tritt eine Trübung unmittelbar über dem Kupferblech auf. Man sieht einen je nach Quecksilbergehalt mehr oder weniger deutlichen, ringförmigen Schleier. Man beobachtet bei Tageslicht, am besten mit einer Lupe, in der Weise, daß man das Blech mit darauf liegendem Tröpfchen in Kinnhöhe bringt, wobei man sich nach halblinks oder -rechts vor- oder rückwärts wendet. Der Tropfen wird zuerst bei genau waagerechter Lage des Blechs anvisiert, dann wird das Blech ganz langsam abwechselnd etwas nach links oder rechts geneigt, bis das Spiegelbild des Tropfens auf dem Blech sichtbar wird. Man sieht zunächst eine leicht abgeflachte, durchsichtige Kugel, die nach Sichtbarwerden der Trübung in der Mitte waagerecht durch eine weiße Fläche geteilt wird. Hebt man nun das Blech waagerecht auf Augenhöhe, so erkennt man deutlich die allmähliche Verbreiterung des Schleierringes. Läßt man jedoch das Blech in der ursprünglichen Lage und neigt es langsam gegen die Horizontalebene, so erscheint der Tropfen zum Teil trüb. Bei reinen Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration erscheint nach einiger Zeit sowohl bei senkrechter als auch bei seitlicher Beobachtung eine Trübung. Aber diese zeigt sich gleichmäßig im ganzen Tropfen und unterscheidet sich im Farbton von der bläulichweißen Quecksilbertrübung. — Eine mit freiem Auge sichtbare Quecksilberausfällung tritt bis zu einem Gehalt von 0,5 γ Quecksilber/0,005 *ccm* auf. Bei weniger Quecksilber ist mit unbewaffnetem Auge keine Metallfällung auf dem Kupfer zu sehen. Die Trockenbilder sind uncharakteristisch. Bei mehr als 0,5 γ Quecksilber/0,005 *ccm* tritt neben der sichtbaren Quecksilberfällung der Angriff durch die frei werdende Salzsäure hervor (Gelbfärbung durch KupferI-chlorid); bei geringeren Quecksilbergehalten wird die Kupferoberfläche nicht merklich verändert. Vor allem fehlt hier ein Kern beim Trockenbild (siehe unten). Die Erfassungsgrenze für QuecksilberII-chloridlösungen beträgt 0,05 γ Quecksilber 0,005 *ccm*.

b) QuecksilberII-cyanidlösungen. Es wird versucht, durch Zusatz von Ammoniak und somit durch Komplexbildung eine elektrolytische Dissoziation des QuecksilberII-cyanids zu bewirken[1]). Das wird schon durch 0,025% Ammoniak erreicht. Das Quecksilber kann nun aus dieser Lösung ausgefällt werden. Die so erhaltenen Trockenbilder zeigen bei Betrachtung mit freiem Auge in der Mitte einen deutlichen, grauweißen Kern, dessen Durchmesser mit fallender Quecksilberkonzentration zunimmt. Diese Kernbildung ist für quecksilberhaltige Lösungen kennzeichnend. — Schwach ammoniakalische, stark verdünnte QuecksilberII-cyanidlösungen erscheinen in hoher Schicht bei Draufsicht leicht getrübt. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,05 γ Quecksilber in 0,005 *ccm*. Die Trockenbilder von Lösungen verschiedener Konzentration haben außer dem Kern kein gemeinsames Merkmal. Bei Quecksilbergehalten von 0,5 γ an aufwärts ist das Aussehen der Trockenbilder auch

[1]) Siehe K. A. Hofmann und H. Wagner, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 1628 (1908).

innerhalb ein und derselben Konzentrationsstufe nicht konstant. Ein Lichtbild verschiedener Trockenbilder ist im Original enthalten. Wird eine gewisse Ammoniakkonzentration überschritten, so kehrt sich das Aussehen des Trockenbildes um. Der graue Kern fehlt, dagegen tritt ein heller Rand (blau bis orange) und ein großer, dunkler Innenteil (purpurrot bis orange) auf. Die Trockenbilder werden am besten senkrecht oder seitlich im auffallenden Licht betrachtet.

c) Mit QuecksilberII-nitratlösung wird eine Erfassungsgrenze von 0,05 γ Quecksilber, mit QuecksilberI-acetatlösung eine von 0,02 γ Quecksilber in je 0,005 *ccm* erreicht. In manchen Fällen tritt eine Gelbfärbung auf und die entstehenden Kupfersalze werden an den Niederschlägen stark adsorbiert.

S. Augusti und Vincenza Pascalino[1]) bestimmen die Empfindlichkeit des Nachweises einiger Kationen mittels der Borax- und Phosphorsalzperle. KupferII: Die Erfassungsgrenze beträgt für die Borax-[2]) und Phosphorsalz-[3])Perle 24,8 γ KupferII. Bei der Verfeinerung des KupferII-Nachweises in Gegenwart von Zinn ist die Erfassungsgrenze 1,9 γ KupferII für die B-Perle, 9,9 γ für die Ps-Perle. — ChromIII: Die Erfassungsgrenze beträgt für B- und Ps-Perle 1,8 γ ChromIII. — ManganII: Die B-Perle ermöglicht eine Erfassungsgrenze von 18,8 γ ManganII, die Ps-Perle bloß eine solche von 100 γ. — NickelII: Die Erfassungsgrenze mit der B-Perle ist 5 γ NickelII, mit der Ps-Perle 7,5 γ NickelII. — KobaltII: Die Erfassungsgrenze beträgt für die B-Perle 0,5 γ KobaltII, für die Ps-Perle 1 γ KobaltII. — Auf Grund dieser Versuche läßt sich die Reaktion für mikroanalytische Zwecke nur in folgenden Fällen empfehlen: Die B- und Ps-Perle für den Chrom- und Kobaltnachweis und außerdem die B-Perle mit zugesetztem ZinnII-chlorid für den Kupfernachweis.

Einige einfache Verfahren zum mikrochemischen Nachweis von freiem Selen gibt G. Denigès[4]) an. a) Um das Selen ohne chemische Veränderung zu identifizieren, wird es nach Lösen in Schwefelkohlenstoff in seine typische Krystallform (hexaedrische orangefarbene Mikrokrystalle) übergeführt. — Ausführung: Man bringt in ein trockenes Probierglas von etwa 18 *cm* Länge und 16—18 *mm* ∅ einige Teilchen der Probe [ungefähr 1 *mg*[5])], versetzt sie unter Abspülung der Gefäßwände mit 1 *ccm* gereinigtem Schwefelkohlenstoff und taucht das Gläschen in ein beinahe kochendes Wasserbad bei gelöschter Flamme 30—40 Sek. lang unter leichtem Schütteln ein. Der Gefäßboden beschlägt sich bald mit einem roten Belag. Man engt die Lösung auf ungefähr $^1/_2$ bis wenigstens $^1/_3$ ein[6]). Man entnimmt einen Teil der Flüssigkeit

[1]) Mikrochemie **22**, 159 (1937). — [2]) Weiterhin als „B" bezeichnet. — [3]) Weiterhin als „Ps" bezeichnet. — [4]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **75**, 137 (1937). — [5]) Man kann bis zu $^1/_4$ *mg* hinuntergehen. Nur muß man in diesem Fall die Reagenzienmengen im gleichen Verhältnis verkleinern. — [6]) Sollte der so erhaltene Flüssigkeitsrest zu gering sein, so fügt man ein weiteres Kubikzentimeter Schwefelkohlenstoff hinzu und taucht nur den Röhrchenboden 5—6 Sek. lang in kochendes, dann für einige Sekunden in kaltes Wasser.

mittels eines Glasrohrs mit langem Capillarende, verwirft den ersten Tropfen und bringt 1—2 Tropfen auf einen Objektträger. Nach 2—3 Min. verbleibt bei Zimmertemperatur ein rötlicher Rückstand, der in trockenem Zustand und ohne Deckglasauflage bei wenigstens 130facher linearer Vergrößerung dichtgesäte, hexaedrische, orangegelbe Krystalle zeigt. Unter den gleichen Bedingungen erscheint Schwefel in Form langgestreckter, blaßgelblicher Oktaeder.

b) Identifizierung des Selens mit chemischer Umwandlung. 1. Einwirkung von Brom. Eine 10%ige Lösung von Brom in Chloroform gibt mit elementarem Selen Bromderivate von sehr kennzeichnenden mikroskopischen Formen. — Ausführung: Höchstens 1 *mg* der Probe wird auf einem Objektträger mit 1 Tropfen einer Lösung von 10 Vol.-% Brom in Chloroform bedeckt. Der sehr bald entstehende orangegelbe Belag wird noch vor Abdunsten des Lösungsmittels bei 130—300facher linearer Vergrößerung beobachtet. Die Selenkörner werden sofort von Krystallspitzen überwachsen: diese Krystallhaufen zerfallen jedoch fast augenblicklich nach Verschwinden des Chloroforms zu rotgelben Kügelchen verschiedener Größe, deren Aussehen an das einer Ölemulsion erinnert. Manche dieser Kügelchen sind größer als die übrigen und schließen eine Anzahl kleinerer ein. Dieser Zerfall wird durch Zusatz und nachheriges Verdunsten eines Chloroformtropfens erleichtert. Bringt man schließlich auf das Präparat 1 Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure, so erstarrt die Masse zu einem sehr feinen, citronengelben Netzwerk. Diese Aufeinanderfolge von Formen ist für Selen spezifisch. Das Präparat riecht deutlich nach Knoblauch.

2. Modifikationen des bekannten Nachweises mit rauchender Schwefelsäure: α) Man bringt auf den Boden eines Platintiegelchens einige Teilchen der Probe, versetzt sie mit 2—3 Tropfen rauchender Schwefelsäure und erwärmt mit ganz kleiner Flamme. Selen wird durch Grünfärbung angezeigt. Auf Zusatz von 1—2 Wassertropfen zu dieser Lösung wird rotes Selen abgeschieden. β) Folgende Ausführung ist eindrucksvoller: Man bringt die rohe Selenprobe in ein trockenes, 5—6 *cm* langes Probierglas von 8—10 *mm* $\varnothing$, fügt etwa 1 *ccm* Oleum (mit etwa 30% Schwefeltrioxyd) hinzu und erhitzt vorsichtig. Die Flüssigkeit färbt sich rasch grün. Sollte die Färbung zu dunkel sein, so setzt man 1—3 Volumina an gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Man mischt, überschichtet nach dem Erkalten vorsichtig mit 1 *ccm* Wasser und schwenkt sehr vorsichtig um. Die überstehende Flüssigkeit wird trüb-rot.

3. Nachweis mit Salpetersäure: Das Probierglas, in dem die rohe Probe mit Schwefelkohlenstoff behandelt worden ist und das noch einen roten Belag und einige Tröpfchen des Lösungsmittels enthält, wird 1—2 *ccm* tief in kochendes Wasser getaucht, bis der Schwefelkohlenstoff ganz verdampft ist. Man spült durch Einblasen von Luft auch die letzten Lösungsmittelspuren auf den Boden des Röhrchens hinab. Der Rückstand wird mit 5—6 Tropfen Salpetersäure versetzt, die man unter Schütteln im Sieden erhält, bis der Röhrcheninhalt fast

ganz eingetrocknet ist. Dieser Vorgang wird noch 1—2mal wiederholt, bis die Substanz ganz gelöst ist. Sobald nur mehr als 2 Tropfen Flüssigkeit vorhanden sind, wird das Abdampfen unterbrochen. Sollte aber die Einengung bis zur Bildung eines Trockenrückstandes fortgeschritten sein, so versetzt man diesen mit 2 Tropfen Salpetersäure. Man gibt zur Endflüssigkeit 3—4 Tropfen Wasser, mischt, gießt in ein Probierglaschen aus, entnimmt 2 Tröpfchen und setzt sie nebeneinander auf eine weiße Tüpfelplatte oder dergleichen. Auf eines der beiden Tröpfchen wird 1 Tropfen ZinnII-chloridlösung[1]) gebracht, auf das andere ein Stückchen Magnesiumband, die beide eine feinflockige, rote Fällung von amorphem Selen erzeugen. Mit einem weiteren Tröpfchen aus dem Probierglas wird auf einem Objektträger eine von G. Denigès[2]) beschriebene Krystallfällungsreaktion mit salpetersäurehaltiger QuecksilberI-nitratlösung angestellt. Es entstehen fächerförmige Krystalle mit mehr oder weniger gebogenen Strahlen.

Als ergänzende Nachweise kommen in Betracht: 1. Auf einem blanken Kupferblech erzeugt ein Tröpfchen aus dem Mikro-Probierglas einen gut haftenden Fleck von Kupferselenid. 2. Ein weiteres Tröpfchen ruft Jodabscheidung aus Jodkalium-Stärkelösung hervor.

Hochempfindliche und spezifische mikrochemische Reaktionen des Sparteins mit KobaltII- und EisenIII-salzen beschreibt A. Martini[3]). 1. KobaltII. Als Reagens dient eine Lösung von 40 *g* Ammoniumrhodanid und 5 *g* Sparteinsulfat in 100 *ccm* destilliertem Wasser. Ausführung: Versetzt man 1 Tropfen einer 1%igen Kobaltsalzlösung (Chlorid oder Nitrat) auf dem Objektträger mit 1 Tropfen Reagens, so erhält man sofort einen blauen Niederschlag, der unter dem Mikroskop zahlreiche Krystalle zeigt; es sind meist rechteckige Tafeln, entweder einzeln oder in verschiedenartigen Gruppen (meist Rosetten oder Sterne). Unter dem Polarisationsmikroskop sind bei parallelen Nicols blaue Krystalle zu sehen. Sie zeigen zwischen gekreuzten Nicols starke Doppelbrechung, bei schrägen Nicols Auslöschung mit einem Winkel von 15—20°. Zink- und Cadmiumsalze reagieren weder empfindlich noch spezifisch. [Siehe auch unter „Heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen“[4]).] 2. EisenIII-salze ergeben bei folgender modifizierter Ausführung des Nachweises kennzeichnende Krystalle: Zu 1 Tropfen 1%iger EisenIII-chloridlösung gibt man 1 Tropfen Propionsäure (1:2) oder Salzsäure, dann 1 Tropfen Perhydrol, schließlich 1 Tropfen Reagens. Der entstehende, lebhaft rote Niederschlag erscheint unter dem Mikroskop aus zahlreichen orangeroten Krystallen zusammengesetzt, die zu Garben oder Sternen vereinigt sind. Sie erweisen sich im Polarisationsmikroskop als triklin. Manchmal erscheinen kleine Prismen oder Rosetten, die Übergangsformen bilden. Die Erfassungsgrenze

[1]) Durch Aufkochen einer Mischung von 2 *ccm* Salzsäure, 1 Tropfen einer 3—4%igen Lösung von krystallisiertem Kupfersulfat und 0,1 *g* Zinnfolie in einem Probierglas frisch bereitet. Nach dem Lösen des Metalls wird auf 10 *ccm* verdünnt, geschüttelt und nach einigen Minuten filtriert. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **20**, 59 (1915). — [3]) Mikrochim. Acta **1**, 164 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 381 (1938/39).

beträgt 0,01 γ Eisen. [Siehe auch unter „Pflanzenphysiologische Chemie“ sowie unter „Heilmittelchemische Nachweise usw.“[1]).] 3. Eine 1%ige Lösung von Vanadylchlorid gibt bei analoger Ausführung einen weinroten Niederschlag, der unter dem Mikroskop zuerst Myelinformen zeigt; sie wandeln sich später in kleine, langgestreckte oder in Gruppen angeordnete Prismen um, die sehr verschieden sind von denen, die bei gleicher Ausführung aus EisenIII-salzen entstehen.

Einige der beschriebenen Reaktionen sind im Original durch schöne Mikrokrystallbilder erläutert.

A. J. C. Hall[2]) führt den Mikronachweis von Sulfiden, Rhodaniden und Thiosulfaten mit der bekannten Jod-Azid-Reaktion auf dem Objektträger unter mikroskopischer Betrachtung der entstehenden Stickstoffbläschen aus. Das Reagens unterscheidet sich von dem bei F. Feigl[3]) angegebenen dadurch, daß es 3 g statt 1,3 g Natriumazid enthält. Die Grenzkonzentration beträgt für Natriumsulfid 1:2500000, für Kaliumrhodanid 1:800000 und für Natriumthiosulfat 1:1000000. Von organischen Schwefelverbindungen reagieren nur solche, die die Gruppen =C-S-H und C = S enthalten. P. Haas.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. H. Schnellenbach.

Literatur. R. Berg. Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin“) und seiner Derivate. 2. umgearbeitete und erweiterte Auflage des Buches „Das o-Oxychinolin („Oxin“)“. 114 Seiten. Verlag von Friedrich Enke, Stuttgart 1938. Preis geb. RM. 12.40.

Die wachsende Bedeutung des Reagenses o-Oxychinolin („Oxin“) hat eine neue Bearbeitung des vor wenigen Jahren erschienenen Buches[4]) erforderlich gemacht. In der nun vorliegenden 2. Auflage sind die inzwischen von dem Verfasser gemachten Erfahrungen ebenso berücksichtigt worden wie die von anderer Seite vorgeschlagenen Methoden, vor allem auch die technischen Analysenvorschriften zur Bestimmung von Bestandteilen in Gemischen, wie sie in Natur- und Kunstprodukten vorkommen. Besonders zu bemerken ist, daß neben den Makromethoden auch die Mikrobestimmungen und -trennungen berücksichtigt worden sind. Es ist ein Beweis für das Interesse, das die Oxinmethode überall findet, daß nach verhältnismäßig sehr kurzer Zeit eine Neuauflage des Buches notwendig geworden ist. Sicherlich wird das Buch dazu anregen, das Oxin als Reagens auch in manchen Fällen anzuwenden, die bisher noch nicht Berücksichtigung gefunden haben, denn die Verwendungsmöglichkeiten dieses wichtigen Reagenses sind noch keineswegs erschöpft.

R. Fresenius.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 384 bzw. 381 (1938/39). — [2]) Soc. chem. Ind. Victoria, Proceedings **36**, 1113 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3677 (1937). — [3]) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 294, 305, 315 (1935), weiterhin als „Tü.-R“ bezeichnet. — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 123 (1936).

Silicium und Silicate. Einen kritischen Bericht über die gewichtsanalytische Silicium-Bestimmung in Stählen liefert G. Charpy[1]). Die Bestimmung des Siliciums wurde sowohl an gewöhnlichen Stahlproben als auch besonders an im Martinofen synthetisch geschmolzenen Produkten von erfahrenen Eisenhüttenchemikern vorgenommen. Ausgeführt wurde sie nach der bekannten Methode des Lösens von Stahl in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure und Eindampfen bis zur Rauchentwicklung der Schwefelsäure.

Bei einer großen Zahl von Analysen gelangt der Verfasser zu der Ansicht, daß die Hauptfehler der gewichtsanalytischen Bestimmung folgende sind:

1. Schlechte Sichtbarkeit der weißen Kieselsäure in weißen Porzellanschalen, 2. leichtes Gewicht der geglühten Kieselsäure, 3. Angriff der Glasgefäße oder des Porzellans durch die Säuren, 4. Verunreinigung durch kieselsäurehaltige Staubmengen der Sandbäder.

Bei sorgfältigster Ausführung von Serienanalysen sind daher Abweichungen von 0,02%, die bei Betriebsanalysen auf das Doppelte steigen können, nicht diskutierbar. Auch bei Anwendung der Methode des Abrauchens der Kieselsäure mit Flußsäure sinkt die Fehlergrenze nicht wesentlich; sie bleibt besonders hoch bei siliciumarmen Stählen, die als Spezialstähle zur Verminderung des Siliciumgehaltes mit Aluminium desoxydiert wurden. Dabei bleibt ein Teil des Aluminiums als Oxyd im Stahl suspendiert und liefert beim Abrauchen mit Flußsäure im Vergleich zu dem geringen Siliciumgehalt einen hohen Rückstand.

Der Wunsch der Industrie nach einer getrennten Angabe des Gehaltes der Stähle an Kieselsäure und elementarem Silicium, die nur durch eine Verflüchtigung des elementaren Siliciums im Chlorstrom zu erreichen und besonders bei siliciumarmen Stählen eine der heikelsten Aufgaben ist, vergrößert noch die Fehlermöglichkeit.

Da bei den siliciumarmen Spezialstählen der von der Industrie geforderte Höchstgehalt von 0,03% innerhalb der Fehlermöglichkeiten liegt, verlangt der Verfasser, daß bei Spezialaufträgen einer Stahlsorte eine peinlichst genaue Beschreibung des analytischen Bestimmungsverfahrens beigefügt werden muß, um mittels der stets gleichmäßig nach Übereinkunft ausgeführten Analyse eine Möglichkeit zu besitzen, über die Brauchbarkeit der Stahlsorte zu bestimmten Zwecken zu entscheiden.

Über die Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen liegen zwei Arbeiten vor.

I. F. Drosd und L. D. Rasskin[2]) oxydieren das Silicium vor dem Lösen in Säure mit einer 30%igen Ammoniumpersulfatlösung, und zwar wegen der stürmischen Reaktion in einem geräumigen Becherglas. Dann erfolgt Zugabe einer heißen Mischung von 100 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84), 150 *ccm* Salpetersäure (D 1,40) und 550 *ccm* Wasser und Ein-

[1]) Compt. rend. **205**, 506 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1379 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2718 (1937).

dampfen bis zur Rauchentwicklung durch Schwefeltrioxyd. Es wird heiße verdünnte Salzsäure (1:4) vorsichtig zugesetzt, bis zur Lösung der Salze erwärmt, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und geglüht. Die Bestimmung soll in 30 Min. beendet sein.

K. Moros[1]) versucht, das zeitraubende Eindampfen durch Fällen der kolloidalen Kieselsäure mit Stärkelösung zu umgehen. Er gibt folgende Vorschrift: 1 *g* Gußeisen wird in 20 *ccm* eines Gemisches von 1000 *ccm* Salzsäure (D 1,15) und 2,5 *ccm* Salpetersäure (D 1,40) durch mäßiges Erwärmen gelöst, eine genügende Menge einer 1%igen Stärkelösung zugesetzt, geschüttelt, mit 20—30 *ccm* heißem Wasser versetzt und sofort filtriert. Der Niederschlag wird 5—6mal mit salzsäurehaltigem und 3 bis 4mal mit destilliertem Wasser ausgewaschen und im Tiegel verglüht.

Auf demselben Prinzip der Ausfällung der Kieselsäure mit organischen Kolloiden fußen P. N. Grigorjew und P. I. Posharskaja[2]) in einer Arbeit über die Bestimmung der Kieselsäure in Gegenwart von organischen Kolloiden. Zur Fällung der Kieselsäure in saurer Lösung werden außer Gelatine noch die 1%igen Lösungen von Albumin, Casein und 0,5—0,2%ige Lösungen von Agar-Agar benutzt. Da Albumin und Casein in Lauge gelöst werden müssen, ist darauf zu achten, daß die Kieselsäurelösungen bei der Fällung genügend sauer sind. Eine Analysenvorschrift für die Zementanalyse wird mitgeteilt.

In einer Arbeit über die Bestimmung der Kieselsäure im Kryolith, im Aluminiumfluorid und in Elektrolyten verkürzen K. A. Wassiljew und O. D. Barinowa[3]) die langwierige Bestimmung der Kieselsäure in Gegenwart von Fluor durch Behandlung der Substanz mit Borax und Schwefelsäure. 0,5—1 *g* Substanz erhitzt man mit 3 *g* Borax und 30—40 *ccm* Wasser in einer Platinschale 10—15 Min. lang. Nach Zugabe von 10 *ccm* konz. Schwefelsäure wird auf dem Sandbad bis zur Rauchentwicklung erwärmt. Diese Operation wird nach Abspülen der Wände und Zugabe von 5 *ccm* konz. Schwefelsäure wiederholt. Der Schaleninhalt wird mit wenig Wasser und 2—3 *ccm* konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst, durch ein Benzolfilter filtriert, mit salzsäurehaltigem und mit reinem Wasser gewaschen und das Filter vorsichtig verascht und geglüht.

Bei vergleichenden Beobachtungen über die Bestimmung der Kieselsäure bei in Säuren löslichen Stoffen hält W. van Tongeren[4]) folgendes Verfahren für besonders brauchbar: Etwa 1 *g* der feingepulverten Probe wird in einem Jenaer Becherglas mit 1 *g* Ammoniumnitrat gemischt und unter Bedecken mit 5 *ccm* Salpetersäure versetzt und $^1/_2$ Stde. unter zeitweiligem Umrühren auf das Wasserbad gestellt. Filtriert wird durch ein mit Papierbrei beschicktes Filter; dann wird mit 100—125 *ccm* heißer 5%iger Salpetersäure, die mit einigen Tropfen

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 667 (1936), durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3783 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1443 (1936); durch chem. Zentrbl. **108**, II, 3630 (1937). — [3]) Leichtmetalle (russ.) **4**, Nr. 12, 31 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108** II, 820 (1937). — [4]) Chem. Weekbl. **34**, 774 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1168 (1938).

Wasserstoffsuperoxyd versetzt worden ist, gewaschen und die Kieselsäure wie üblich weiter verarbeitet.

H. T. Brown[1]) bestimmt Schwefel und Silicium im Stahl in der gleichen Einwage durch Zugabe von Salpetersäure und Schwefelsäure zu der beim Entwicklungsverfahren erhaltenen salzsauren Lösung des Stahls und Eindampfen zur Trockne.

Bei der colorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure als Silicomolybdat stellte A. Winkel[2]) nach Versuchen von Frl. Kühl die Grenzen der Bestimmbarkeit durch das photoelektrische Colorimeter fest. Verwendet wurde ein Colorimeter mit Selenzelle, das nach der Substitutionsmethode arbeitete. Eine Quecksilberdampflampe mit blauem Filter lieferte eine vollkommen monochromatische Lichtquelle. Bei Konzentrationen zwischen 5 und 25 *mg* Kieselsäure in 1000 *ccm* Lösung war die Bestimmung am genauesten mit einer Fehlergrenze von $\pm 0{,}5\%$. Außerdem wurden die Grenzen, in denen die Molybdat- und Schwefelsäuregehalte der Lösungen schwanken dürfen, ermittelt. Die Methode wurde als besonders zur Bestimmung der Kieselsäure in Gläsern und natürlichen Wässern geeignet befunden.

Von einer maßanalytischen Bestimmung der Kieselsäure nach ihrer Fällung als Pyridinsilicomolybdat macht A. K. Babko[3]) Gebrauch. Eine Lösung, die 3—5 *mg* Kieselsäure enthält, wird neutralisiert und mit einem Überschuß von Kalilauge oder Soda gekocht; dann wird Ammoniummolybdat zugefügt, mit Salzsäure angesäuert und die gebildete Silicomolybdänsäure mit Pyridinchlorhydrat gefällt. Es wird filtriert, mit 1%iger Pyridinchlorhydratlösung gewaschen, der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und nach Reduktion der erhitzten Lösung im Cadmium-Reduktor das dreiwertige Molybdän mit 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung titriert, von der 1 *ccm* 0,1667 *mg* Kieselsäure entspricht. Wenn man den Pyridinsilicomolybdat-Niederschlag in 0,1 n-Natronlauge lösen will, um ihn mit Salzsäure gegen Phenolphthalein zurückzutitrieren, muß er nach dem Waschen mit Pyridinchlorhydrat noch einige Male mit einer gesättigten Kochsalzlösung, die 1—2% Pyridin enthält, gewaschen werden. Die Gegenwart von Phosphorsäure wird durch Oxalsäure oder Weinsäure maskiert.

Bei der Alkalibestimmung in Silicaten prüft D. Japhé[4]) die durch W. Pukall[5]) vereinfachte Ausführung der klassischen Methode von L. Smith[6]) mit Calciumoxyd und Calciumchlorid als Aufschlußmittel; dabei wird festgestellt, daß sie einen Fehler von höchstens $-1{,}2\%$ ergibt. Die Abänderung des Verfassers geht dahin, die feinstgepulverte Einwage von höchstens 0,4 *g* mit dem Aufschlußgemisch im Achatmörser innig zu vermischen und die Fällung des Kalks nicht durch Ammoniumoxalat, sondern

[1]) Ind. Chemist chem. Manufacturer **13**, 273 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4074 (1937). — [2]) Angew. Chem. **51**, 41 (1938). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 374 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1857 (1937). — [4]) Sklářské Rozhledy **14**, 123 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1409 (1938). — [5]) Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**, 231 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 111 (1933). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **11**, 91 (1872).

durch eine wäßrig-alkoholische 10%ige Ammoniumcarbonatlösung zu bewirken. Bei Benutzung von Platinschalen erfordert die Bestimmung nur 6 Stdn. H. Schnellenbach.

Schwefel und Sulfate. Zur volumetrischen Bestimmung von Schwefel in Kiesen bedient sich W. P. Semljanitzyn[1]) beim Aufschluß der Ätznatronschmelze. *Arbeitsweise:* Man gibt 0,3 *g* feingemahlenen, bei 100° getrockneten Pyrit in ein Reagensglas zu 2 *g* feingepulvertem Ätznatron und überschichtet nach gründlichem Mischen mit 3 *g* Ätznatron. Das Gemisch wird vorsichtig geschmolzen, nach dem Erkalten im Achatmörser zerrieben und durch wiederholtes Behandeln mit Wasser gelöst; die entstehenden Lösungen werden in einen 500 *ccm*-Meßkolben filtriert und aufgefüllt. 100 *ccm* werden in einen 250 *ccm*-Meßkolben abpipettiert und mit 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt, wobei sich ein aus Silbersulfid und -oxyd bestehender Niederschlag bildet. Durch Zugabe von 10—15 *ccm* Schwefelsäure (1:5) geht das Silberoxyd in Lösung. Die Lösung wird zur Marke aufgefüllt, vom Silbersulfid-Niederschlag teilweise abfiltriert; in 50 *ccm* des Filtrates wird der Überschuß an zugesetzter 0,1 n-Silbernitratlösung mit Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. An Stelle von Silbernitrat kann man auch titrierte Natriumplumbit-Lösung zum Fällen des Schwefels verwenden, wobei Bleisulfid entsteht. Der Überschuß an Natriumplumbit wird mit Kaliumbichromat in essigsaurem Medium und n-Aminodimethylanilin als Tüpfelindikator zurücktitriert. Der Endpunkt ist durch Erscheinen einer Himbeerfärbung zu erkennen.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Schwefelwerte liegen tiefer als die nach der Gewichtsmethode gefundenen Werte, was der Verfasser auf die Anwesenheit von Sulfaten in Kiesen zurückführt, die durch die beschriebenen Methoden nicht erfaßt werden. (Minderbefunde an Sulfidschwefel sind auch durch teilweise Oxydation des Sulfids zu Sulfat bei der Ätznatronschmelze zu befürchten. H. Schn.)

Auf die einfachste titrimetrische Methode der Bestimmung des Sulfat-Ions greift L. M. Fridberg[2]) zurück. Als Schnellmethode mit einer Dauer von etwa 30 Min. und einem relativen Fehler von 0,5% empfiehlt der Verfasser die direkte Fällungstitration der Sulfatlösungen mit 0,1- oder 0,01 n-Bariumchloridlösung bis zur Beendigung der Niederschlagbildung, die durch wiederholte Filtration kleiner Proben der fast zu Ende titrierten Lösung und deren Prüfung auf vollständige Fällung festgestellt wird[3]).

Eine apparative Abänderung bei der Bestimmung von Schwefel in Metallen durch Abscheidung in Form von Schwefelwasserstoff beschreibt I. N. Kriwenko[4]) zwecks schnellerer Ausführung der Analysenmethode von W. A. Alexandrow[5]). H. Schnellenbach.

[1]) Ztschrft. f. chem. Ind. (russ.) **13**, 1484 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2402 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 872 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2561 (1937). — [3]) Siehe auch R. Wildenstein, diese Ztschrft. **1**, 432 (1862); H. T. Bucherer, diese Ztschrft. **59**, 297 (1920); H. Th. Bucherer und F. W. Meier, diese Ztschrft. **82**, 1, 16 (1930). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 798 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1624 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 437 (1936).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. P. Haas.

Literatur. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Sechste umgearbeitete und vermehrte Auflage. 886 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1938. Preis geb. RM. 59.70.

Das bekannte Werk „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen", das den ersten, wichtigsten Teil des Lehrbuches der organisch-chemischen Methodik von Hans Meyer bildet, liegt nunmehr in sechster umgearbeiteter und vermehrter Auflage vor. Gegenüber der vorigen Auflage[1]) ist der Umfang des Buches erheblich gewachsen, trotz der Bestrebungen des Verfassers, die notwendigen Ergänzungen in möglichst knapper Form zu bringen. Es waren aber so viele neue Methoden zu berücksichtigen — es sei hier nur an die chromatographische Adsorptionsanalyse, an den weiteren Ausbau der Halbmikro- und Mikromethoden erinnert sowie an die Verfahren zur Mikroschmelzpunktsbestimmung —, daß diese Erweiterung nicht zu vermeiden war, zumal auch eine Reihe sonstiger Bestimmungsarten aufgenommen werden mußte. Unter diesen Umständen liegt der Gedanke an eine Teilung des Bandes in zwei Teile nahe. Einer Empfehlung bedarf das Buch, das zu den Standardwerken der organischen Laboratorien gehört, nicht.

A. Butenandt, F. Kögl, W. N. Haworth, E. Späth und L. Zechmeister, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten. I. Band. 371 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1938. Preis brosch. RM. 28.—.

Der erste Band dieser neuen wissenschaftlichen Sammlung enthält sieben Abhandlungen. Und zwar berichtet G. Zemplén über die neueren Richtungen der Glykosidsynthese, T. P. Hilditch über „The Component Glycerides of Vegetable Fats", I. M. Heilbron und F. S. Spring über „Recent Advances in the Chemistry of the Sterols", F. Schlenk und H. v. Euler über Cozymase, H. Bredereck über Nucleinsäuren, A. Stoll und E. Wiedemann über Chlorophyll, O. Kratky und H. Mark über Anwendung physikalischer Methoden zur Erforschung von Naturstoffen: Form und Größe dispergierter Moleküle sowie über Röntgenographie. Die Aufzählung dieser wichtigen Aufsätze, die von anerkannten Forschern auf ihrem Gebiet in ihrer Muttersprache zum Abdruck gebracht worden sind, werden den interessierten Kreisen höchst willkommen sein, zumal dem Buch ein sehr sorgfältiges Namen- und Sachverzeichnis beigegeben ist und am Schlusse jedes Kapitels sich eine umfangreiche Literaturzusammenstellung findet, die in einzelnen Fällen mehrere hundert Zitate umfaßt.

K. Freudenberg, Organische Chemie. 231 Seiten. Verlag von Quelle & Meyer, Leipzig 1938. Preis geb. RM. 5.—.

In einem kurzen allgemeinen Teil des vorliegenden Buches setzt Freudenberg die Grundlagen der organischen Chemie auseinander,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **85**, 467 (1931).

wobei er die Molekülformel im Sinne der Oktett-Theorie behandelt. Im Hauptteil bringt er die typischen Verbindungen, die in der Weise angeordnet sind, daß zunächst die Kohlenwasserstoffe, dann einfach, zweifach, dreifach und vierfach substituierte und zuletzt gemischt substituierte Verbindungen besprochen werden. Von einer Einteilung in aliphatische und aromatische Verbindungen wird dabei abgesehen. Das kleine Buch, das für Anfänger beim Studium der organischen Chemie sowie für die Studierenden der Naturwissenschaften überhaupt und für Mediziner bestimmt ist, soll für die organische Chemie die Lücke zwischen Lehrbuch und Schulbuch ausfüllen und an die Stelle eines Repetitoriums treten. Es ist das, was es sein soll: ein klarer, moderner Grundriß der organischen Chemie.

W. Langenbeck, Lehrbuch der organischen Chemie. 537 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1938. Preis geb. RM. 15.—.

Das vorliegende Lehrbuch der organischen Chemie will, wie das Vorwort besagt, ein „Lernbuch" und kein Nachschlagewerk sein und noch weniger ein Repetitorium. Für letzteren Zweck ist es schon wegen seines Umfanges nicht geeignet, dagegen darf man annehmen, daß es sich als Lehr- und Lernbuch vorzüglich eignen wird. Nach einer Einführung über die Abgrenzung der organischen Chemie und ihre allgemeine Bedeutung, nach Ausführungen über Isolierung, Analyse und Molekulargewichtsbestimmung organischer Verbindungen und Abschnitten über die Konstitution organischer Verbindungen und über das organisch-chemische Schrifttum werden zunächst die einfachen organischen Verbindungen abgehandelt, und zwar wie üblich erst die aliphatischen, dann die aromatischen Verbindungen. Im zweiten Teil werden dann die speziellen Arbeitsgebiete behandelt, und zwar zunächst die Kohlenhydrate, dann die Eiweißstoffe, hierauf die Isopren-Abkömmlinge, dann die Farbstoffe und schließlich die Alkaloide und andere stickstoffhaltige Naturstoffe. Das letzte abschließende Kapitel ist der Katalyse in der organischen Chemie gewidmet. Es muß besonders anerkannt werden, daß das Buch sich gut liest, was für seine Verwendung als Lehr- und Lernbuch sehr wesentlich ist. R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Organische Mikrochemie. Qualitative Analyse. Der halbmikroqualitative Nachweis der Nitrogruppe in organischen Verbindungen von W. M. Hearon und R. G. Gustavson[1]) beruht auf der Oxydation einer Suspension von EisenII-hydroxyd durch die Nitroverbindung. — Reagenzien. 1. Eisenlösung. 500 *ccm* destilliertes Wasser werden 15 Min. gekocht und nach dem Erkalten mit 25 *g* Ferroammoniumsulfat, 2 *ccm* konz. Schwefelsäure und gegebenenfalls mit einem eisernen Nagel versetzt. 2. Kalilauge. 30 *g* Kaliumhydroxyd in Stangen werden in 30 *ccm* destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird mit 220 *ccm* 95%igem Alkohol versetzt. — Ausführung: 0,7 *ccm* (1) werden in ein

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 352 (1937).

4 *ccm*-Probierglas pipettiert und etwa 10 *mg* der feingepulverten Probe hinzugefügt. Man versetzt mit 0,5 *ccm* (2), leitet einen Strom eines inerten Gases durch das Gläschen, verschließt es dann rasch mit einem Stopfen und schüttelt. Bei positivem Ausfall bildet sich ein rotbrauner bis brauner EisenIII-hydroxyd-Niederschlag. Bei negativem Verlauf erhält man häufig einen ganz hellgrünen Niederschlag. In manchen Fällen jedoch dunkelt die Fällung infolge schwacher Oxydation nach. — Die 45 geprüften aromatischen Nitroverbindungen reagieren in weniger als 30 Sek. positiv. Nitromethan reagiert erst nach 1 Min. positiv. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Löslichkeit der Nitroverbindung ab. Auch andere mehr oder weniger stark oxydierende organische Verbindungen oxydieren das EisenII-hydroxyd, wie z. B. Nitrosokörper, aliphatische Nitrite und Nitrate, Chinone und Hydroxylamin. Bei stark farbigen Verbindungen, die keine Nitrogruppe enthalten, gelingt der Nachweis schlecht. 75 Verbindungen, die keine Nitrogruppe enthalten, geben die Reaktion nicht. Der Nachweis kann immerhin als Bestätigungsprobe neben anderen Reaktionen dienen.

Mikroskopische Nachweise von Aminosäuren durch Krystallfällung mit Alkaloidreagenzien und Schwermetallsalzen beschreiben J. D. Surmatis und M. L. Willard[1]). Für diese Reaktionen genügen weniger als je 5 *mg* Aminosäure. Es werden zunächst Cystin und Tyrosin untersucht. Arbeitsweise: Die isolierten Cystin- und Tyrosinkrystalle werden zuerst mikroskopisch geprüft, wobei gleichzeitig 1 Tropfen Seifenlösung auf den Objektträger gebracht wird. Je einige Krystalle der betreffenden Aminosäure werden in 20%iger Salzsäure auf einem Uhrglas gelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak bis zur schwachen Rosafärbung von Phenolphthalein neutralisiert. Einzelne Tropfen dieser Lösungen werden mit den unten angeführten Reagenzien auf Objektträgern versetzt. Die Krystalle erscheinen meist beim freiwilligen Eindunsten. Austrocknungsgeschwindigkeit, p_H-Wert und Konzentration der Reagenzien bestimmen die Größe, manchmal sogar die Form der Krystalle. Die Vergrößerung ist 250fach. Die unten erwähnten Nachweise sind mit 10%igen Reagenslösungen ausgeführt. — Reines Tyrosin zeigt klare Rosetten aus sehr feinen Nadeln. Sie erscheinen zwischen gekreuzten Nicols als Sphärolithen. Folgende Reagenzien reagieren spezifisch mit Tyrosin: Krauts Reagens (Kalium-wismutjodid) gibt kurze Stäbe oder Rosetten, ferner hexagonale Platten, Marmes Reagens (Kalium-cadmiumjodid) Büschel von feinen, kurzen Nadeln. Mit Mercurichlorid erhält man strahlenförmige Büschel langer, feiner Nadeln, mit Millons Reagens eine amorphe Fällung, aus der sich beim Stehen zahlreiche kleine, runde, dunkel erscheinende Massen bilden. Diese scheinen aus sehr zarten, strahlig gruppierten Nadeln zu bestehen. Durch Einwirkung von Pikrinsäure entstehen Individuen und Rosetten von breiten, plattenartigen Zweigen oder Stäben mit spitzen Enden, während Saccharin Rosetten von sehr feinen, zarten Nadeln ergibt. Silicowolfram-

[1]) Mikrochemie **21**, 167 (1937).

säure liefert sehr kennzeichnende, kreuzförmige Krystalle (Abb. 73); der Nachweis ist sehr empfindlich.

Reines Cystin krystallisiert in hexagonalen Platten. Spezifische Cystinnachweise werden mit folgenden Reagenzien erhalten: Mit Pikrinsäure entstehen scharf umrissene diamantartige Krystalle, mit Kaliumjodat Rosetten aus Platten, die zur Bildung von Sphärolithen neigen, mit Mercurichlorid sehr lange, feine Nadeln, manchmal in Bündeln. Natriumnitroprussid liefert kreuzförmige, federige, strahlig angeordnete Krystalle, mit Wagners Reagens (Jod-Jodkaliumlösung) rechtwinklige Platten, auch rhombische Krystalle mit schwachen kreuz- oder x-förmigen Zeichnungen.

Mit reinem synthetischen Glycin gibt Millons Reagens kleine, meist zu dreien vereinigte Stäbchen. Dieser Nachweis ist sehr kennzeichnend. Alle angeführten Nachweise sind im Original durch Mikrokrystallbilder wiedergegeben.

Es werden ferner an 9 verschiedenen Aminosäuren Vergleichsproben mit 19 Reagenzien angestellt, die im Original in einer Tabelle vereinigt sind, in der jedoch keine Angaben über die Krystallform, sondern nur über den Ausfall der Reaktionen gemacht werden.

Abb. 73.

B. Cunningham, Mary MacIntyre und P. L. Kirk[1]) untersuchen die mikroskopischen Krystallformen und einige leicht bestimmbare optische Eigenschaften der Kupfersalze von Aminosäuren. Die Brechungsindices werden nach der Einbettungsmethode bestimmt. Die Kupfersalze werden auf dem Objektträger, wenn weiter unten nichts Besonderes angegeben ist, durch Zusatz von festem KupferII-acetat zu je 1 Tropfen der betreffenden Aminosäurelösung hergestellt. Es genügt zumeist, eine gesättigte Lösung der Aminosäure bei Zimmertemperatur zu bereiten: Der Lösungstropfen wird erwärmt, mit ein wenig festem krystallisierten KupferII-acetat versetzt und auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Es erweist sich gewöhnlich als vorteilhaft, ein Deckglas aufzulegen, sobald sich wohlgeformte Krystalle zu bilden beginnen. Das Präparat wird nur dann umkrystallisiert, wenn größere Krystalle zur Bestimmung der Brechungsindices N_1, N_2 benötigt werden. Die Zahlenwerte dieser Indices sind mit wenigen Ausnahmen jeweils im Original angegeben.

Im allgemeinen erscheinen in demselben Präparat zwei oder mehrere Formen. Tryptophan gibt als Kupfersalz krystalline Aggregate, die sich wohl zur Identifizierung, nicht aber zu optischen Bestimmungen eignen. Versuche, Kupfersalze von Arginin, Tyrosin, Dibrom- und Dijodtyrosin, Glutaminsäure, Histidin, Prolin, Oxyprolin und Isoserin zu erhalten, waren erfolglos. — Kupfersalze der Aminosäuren: Alanin gibt a) violette prismatische Formen, anisotrop, mit paralleler Auslöschung

[1]) Mikrochemie **21**, 245 (1937).

und negativer Elongation[1]). Beim Umkrystallisieren erhält man gewöhnlich b) derbe violette Nadeln mit schief abgestutzten Enden, oft strahlig gruppiert (A, P, — E). Asparaginsäure liefert feine Nädelchen in Garben (A, P, + E). Cystin: 1 Tropfen einer 7%igen wäßrigen KupferII-acetat-Lösung wird mit festem Cystin versetzt. Das Kupfersalz erscheint nach 3 Stdn. bei Zimmertemperatur in Form einiger gelblicher isotroper Krystalle, die gewöhnlich von einem Cystinkrystall ausgehen und langgestreckte Rechtecke bilden. Eine zweite Abart von Krystallen scheidet sich gelegentlich nach mehrstündigem Stehen vom Tropfenrand her in Form dichtgedrängter Garben dünner, gelbgrüner, faseriger Nadeln aus (A, P, — E). Der Brechungsindex kann nicht bestimmt werden. Glycin: Die Reaktion wird wie bei Cystin ausgeführt (bei 25°), nur wird der Reagenstropfen vor Zusatz des Glycins erwärmt. Man erhält feine blaue Nadeln mit geringer Neigung zur Gruppenbildung (A, P, — E). Aus Isoleucin entstehen blaue, diamantförmige Platten, die zu unregelmäßigen Gruppen übereinandergeschoben zu sein pflegen (A, P, — E). Leucin: Das Kupfersalz bildet sich am besten durch Versetzen einer etwa 1%igen Leucinlösung mit festem KupferII-acetat und erscheint in Form dichter Anhäufungen kleiner, anisotroper, bläulicher Platten. Lysin: Zusatz von KupferII-acetat zur warmen Probelösung führt gewöhnlich zur Bildung sehr feiner gelber Nadeln; sie krystallisieren in einer dichten Masse, die einen Kegel oder eine abgeflachte Kuppe bildet. (A, P, — E). Beim Erhitzen mit einem großen Wassertropfen und Erkalten entstehen manchmal hellblaue Prismen (A, P, — E). Methionin liefert a) flache, bläuliche Nadeln (A, P, — E); b) blaue Platten von gebrochenem Umriß, aber ungefähr rechteckiger Grundform; die optischen Daten sind wie a). Norleucin: a) Nach Zusatz des Reagenses erscheinen zuerst kleine, unregelmäßige, etwas langgestreckte Platten (A, P, — E). Nach etwa $^1/_2$stündigem Stehen wandeln sie sich in b) kleine, blaue, diamantförmige Platten um, die parallel zur langen Diagonale auslöschen (A, — E). Norvalin gibt bläuliche, langgestreckte, sechsseitige Platten mit schiefer Auslöschung bei 29° (A, + E), während aus Phenylalanin flache, blaue, speerspitzenartige Nadeln entstehen, die einigermaßen zur Bildung strahliger Gruppen neigen (A, P, — E). Serin liefert bläuliche Platten von sechseckigem Aussehen, die häufig Gruppen bilden und parallel zur Diagonale auslöschen (A). Valin gibt a) dichte Gruppen dünner, blauer, langgestreckter, unregelmäßiger Platten. (A, P, — E), b) große, dünne, violette, diamantförmige Platten (A, P, — E). α-Amino-n-valeriansäure bildet kleine bläuliche, langgestreckte, zerrissene Platten in dicht gedrängten Rosetten (A, P, — E). Die meisten der beschriebenen Krystalle, vor allem die umkrystallisierten Formen, sind im Original mikrophotographisch wiedergegeben.

Eine Reihe von mikrochemischen Nachweisen organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen hat F. Feigl[2]) mit seinen Mitarbeitern ausgearbeitet. 1. Nachweis von Sulfo- und

[1]) Diese sehr häufig wiederkehrenden 3 Eigenschaften werden weiterhin mit „A, P, — (oder +) E" bezeichnet. — [2]) Mikrochim. Acta **1**, 127 (1937).

Sulfinsäuren sowie von Sulfonen. (Mit Frl. A. Lenzer.) Das beim Verschmelzen von aromatischen und aliphatischen Sulfosäuren, Sulfinsäuren und Sulfonen mit Ätzalkalien entstehende Alkalisulfit (bzw. das durch Ansäuern daraus freigemachte Schwefeldioxyd) läßt sich nach F. Feigl und E. Fränkel[1]) durch die induzierte Oxydation von grünem NickelII- zu schwarzem NickelIII-hydroxyd erkennen, wofern nicht zugleich sulfidhaltige Verbindungen vorliegen, die bei der Alkalischmelze leicht Alkalisulfid bilden. Diese Alkalisulfidbildung kann durch Anstellen der Nitroprussidprobe mit der wäßrigen Lösung der Schmelze erkannt werden. Bei positivem Ausfall der Nitroprussidprobe kann die zu beschreibende Reaktion zum Nachweis von Sulfogruppen nicht verwendet werden. — Reagenzien: 1. Festes Natriumhydroxyd. 2. Konz. Salzsäure. 3. Alkalifrei gewaschenes NickelII-hydroxyd, hergestellt durch Fällung von NickelII-chlorid mit Natronlauge. 4. 0,05 *g* Benzidinbase oder -chlorhydrat, in 10 *ccm* 2 n-Essigsäure gelöst, mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt und filtriert. — Ausführung: In einem Glührörchen mit etwa 3 *ccm* fassender Kugel wird eine ganz kleine Menge der festen Probesubstanz (oder der im Glührörchen verbleibende Rückstand von 1 Tropfen Lösung) mit 1 Körnchen (1) über kleiner Flamme so lange erhitzt, bis die Masse eben schmilzt. Die erkaltete Schmelze wird in 2 Tropfen Wasser gelöst, die Lösung mit 1—2 Tropfen (2) versetzt (Prüfung auf saure Reaktion durch Einwerfen eines Streifchens Lackmuspapier); die Wände des Röhrchens werden sorgfältig mit Wasser abgespült. Man legt auf den abgewischten Rand des Röhrchens ein mit (3) bestrichenes Filtrierpapierscheibchen und taucht das untere Ende des Röhrchens auf einige Minuten in ein Schälchen mit heißem Wasser. Die Bildung von Sulfit äußert sich in Grau- bis Schwarzfärbung von (3). Bei sehr kleinen Sulfitmengen empfiehlt es sich, (3) mit (4) anzutüpfeln: Spuren von NickelIII-hydroxyd rufen eine Blaufärbung hervor. Die Erfassungsgrenzen bei den verschiedenen untersuchten Substanzen liegen zwischen 3 und 20 γ. Der geschilderte Nachweis kann auch dazu dienen, um festzustellen, ob Cellulose- (z. B. Baumwoll-)Gewebe mit Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffen gefärbt sind. Bei tierischen Fasern versagt die Reaktion. Man rollt ein 2×10 *mm* großes Stück oder einige Fäden der gefärbten Baumwolle zusammen, bringt in ein Glührörchen und prüft nach Zugabe eines Körnchens (1) wie oben.

2. Der Nachweis von Hydroxylamin und Oximgruppen (bearbeitet mit V. Demant) wird nach dem Prinzip von J. Blom[2]) ausgeführt: Hydroxylamin wird in essigsaurer Lösung und in Gegenwart von Sulfanilsäure zu salpetriger Säure oxydiert. Diese diazotiert die Sulfanilsäure. Nach Entfernung des Jodüberschusses und Zusatz von α-Naphthylamin wird der rote Azofarbstoff der Grießschen Reaktion erhalten. Dieser Nachweis ist auch neben großen Mengen Hydrazin eindeutig, wenn zur Oxydation ein genügender Jodüberschuß angewendet wird. — Reagenzien: 1. Lösung von 10 *g* Sulfanilsäure in 750 *ccm* Wasser

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 337 (1933). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **78**, 69 (1929).

und 250 *ccm* Eisessig. 3. Lösung von 1,3 *g* Jod in 100 *ccm* Eisessig. 4. 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. 5. Natriumacetat, fest. — Ausführung: 1 Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte oder im Mikrotiegel nacheinander mit einer Messerspitze (5), 1—2 Tropfen (1) und 1 Tropfen (3) versetzt und 2—3 Min. stehen gelassen. Hierauf beseitigt man den Jodüberschuß mit (4) und setzt 1 Tropfen (2) hinzu: Es tritt Rosa- bis Tiefrotfärbung auf. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,01 γ Hydroxylamin, die Grenzkonzentration 1:5000000. — Will man den Nachweis zur Erkennung von Aldoximen und Ketoximen verwenden, so geht man wie folgt vor: Man engt die feste Probe (oder den Trockenrückstand der Lösung) im Mikrotiegel nach Zusatz von 3 Tropfen konz. Salzsäure auf $^1/_5$ des Lösungsvolumens ein, stumpft die freie Säure mit (5) ab und verfährt weiter wie oben. Mit den verschiedenen untersuchten Oximen werden Erfassungsgrenzen von 0,03—8 γ erreicht.

3. Zum Nachweis von Arylhydrazinen sowie von Arylhydrazonen und Osazonen (bearbeitet von V. Demant) wird die Beobachtung von J. J. Postowsky, B. P. Lugowkin und G. Th. Mandryk[1]) benutzt, daß Arylhydrazine durch selenige Säure zu Diazoniumsalzen oxydiert werden, die dann mit aromatischen Aminen lebhaft rote bis rotviolette Azofarbstoffe bilden. Der Nachweis läßt sich auch auf Arylhydrazone und Osazone ausdehnen, da diese beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Arylhydrazin als Chlorhydrat abspalten. Es können auch viele andere organische Verbindungen durch selenige Säure unter Selenabscheidung oxydiert werden. Sollte eine starke Selenabscheidung die Erkennung des entstandenen Farbstoffs beeinträchtigen, so ist das Selen zunächst zu entfernen und die Kupplung im farblosen Filtrat auszuführen. Asymmetrische Diarylhydrazine, aber auch andere Verbindungen, werden schon in kleinen Mengen durch selenige Säure allein in Farbstoffe übergeführt. Falls demnach auf Zusatz von seleniger Säure zur sauren Probelösung nicht nur Selen ausfällt, sondern auch eine Färbung entsteht, ist der unten beschriebene Nachweis nicht anwendbar. — Reagenzien: 1. Verdünnte Salzsäure. 2. Selenige Säure, fest. 3. Natriumacetat. 4. Essigsäure α-Naphthylaminlösung, deren Herstellung im Original beschrieben wird. — Ausführung: Im Mikrotiegel oder auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit 1 Tropfen (1) und 1 Körnchen (2) versetzt. Bei größeren Mengen Arylhydrazin wird das Gemisch 1—2 Min. stehen gelassen. Nun fügt man 1 Tropfen (4) und einige Kryställchen (3) hinzu. Bei Gegenwart von primärem Arylhydrazin entstehen rote bis violette Färbungen, die durch nachträglichen Zusatz eines Tropfens (1) besonders lebhaft werden. — Liegen Arylhydrazone oder Osazone vor, so wird im Mikrotiegel vor der Zugabe von seleniger Säure 1 Tropfen der Probelösung oder 1 Kryställchen der festen Probe mit einigen Tropfen konz. Salzsäure fast zur Trockne eingedampft. Die bei verschiedenen Stoffen gefundenen Erfassungsgrenzen liegen zwischen 0,03 und 2 γ.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 1913 (1936).

4. Nachweis von Glycerin. (Bearbeitet von O. Frehden.) Das aus Glycerin gebildete Acrolein wird durch eine der beiden folgenden Umsetzungen nachgewiesen: 1. Durch die Reaktion von L. Lewin[1]), die darin besteht, daß Acrolein mit einer wäßrigen, wenig Piperidin enthaltenden Lösung von Nitroprussidnatrium eine Blaufärbung gibt, die auf Zusatz von Lauge violettrosa wird. 2. Durch Einwirkung von Dianisidin, mit dem eine Schiffsche Base entsteht. So kann z. B. Bienenwachs oder Lanolin auf eine Beimengung tierischer oder pflanzlicher Herkunft geprüft werden. Es können auch Fette in wenig durchsichtigen oder dunklen Produkten nachgewiesen werden. Der Nachweis ist auch zur Prüfung von kosmetischen Präparaten, Likören und Weinen auf Glycerin verwendbar. — Reagenzien: 1 a) Frisch bereitete Mischung von je 1 Tropfen 1%iger Nitroprussidnatrium- und Piperidinlösung. 1 b) Gesättigte Lösung von o-Dianisidin in Eisessig. 2. Kaliumbisulfat. 3. 2 n-Natronlauge. — Ausführung: Eine kleine Menge der festen Probe oder 1 Tropfen der Probelösung wird in einem etwa 1 *ccm* fassenden Glührröhrchen mit feingepulvertem Kaliumbisulfat (2) gemischt. Auf das offene Ende des Glührröhrchens wird ein mit (1 a) befeuchtetes Filtrierpapierscheibchen gelegt und eine Glaskappe aufgesetzt. Das bei längerem Erhitzen entweichende Acrolein färbt das Papier tief enzianblau. Verwendet man (1 b) statt (1 a), so entsteht auf dem Papier ein gelber bis braunroter Fleck. Die Erfassungsgrenze ist 5 γ Glycerin, die Grenzkonzentration 1:10000.

5. Nachweis von sekundären aliphatischen Aminen. (Bearbeitet von V. Anger.) Beim Glycerinnachweis nach (4). (1 a) läßt sich Acrolein durch einige andere aliphatische Aldehyde, Piperidin durch andere sekundäre aliphatische Amine ersetzen. Da primäre und tertiäre aliphatische Amine unter den Versuchsbedingungen nicht reagieren, läßt sich der Nachweis in seiner Umkehrung zur Erkennung sekundärer aliphatischer Amine verwenden. — Reagenzien: 1. 1%ige Lösung von Nitroprussidnatrium, die mit 1/10 des Volumens an Acetaldehyd versetzt wird und frisch zu bereiten ist. — Ausführung: 1 Tropfen der Probelösung (neutral, schwach alkalisch oder sauer) wird mit 1 Tropfen (1) in einer Tüpfelplattengrube oder in einem Mikrotiegel zusammengebracht und mit 1 Tropfen (2) versetzt. Enthält die Lösung überschüssige freie Säure, so ist auf alkalische Reaktion zu prüfen. Bei Anwesenheit von sekundären aliphatischen Aminen tritt blaue bis violette Färbung auf. Bei kleinen Mengen empfiehlt sich die Anstellung einer Blindprobe. Man erzielt je nach der geprüften Substanz Erfassungsgrenzen von 0,5 — 100 γ und Grenzkonzentrationen von 1:100000 bis 1:500. Die Reaktionsfähigkeit der NH-Gruppe wird durch andere im Molekül des sekundären Amins enthaltene Atomgruppen beeinflußt. Mit Hilfe dieser Reaktion kann nachgewiesen werden, daß käufliches Triäthanolamin merkliche Mengen von Diäthanolamin enthält. In technischem Mono- und Trimethylamin läßt sich Dimethylamin feststellen. In 1 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Piperidin in Pyridin lassen sich 20 γ Piperidin einwandfrei nachweisen.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **40**, 45 (1901).

Die sekundären Amine Eucain B und Coniin reagieren positiv, die tertiären Amine Eucain A und Conicein negativ.

G. Denigès[1]) identifiziert die Harnsäure durch Mikrokrystallfällung. Die meisten Harnsäurenachweise beruhen auf intermediärer Bildung von Alloxan und können daher nur als Gruppenreaktionen auf alloxanbildende Stoffe gelten. Zur sicheren Identifizierung der Harnsäure werden folgende Nachweise vorgeschlagen: I. Krystallfällung der Harnsäure durch Ansäuern ihrer natronalkalischen Lösung. Man bringt ein Häufchen von höchstens 1 *mg* der Probe auf einen Objektträger und verrührt es mit einem Glasstab in einem Tröpfchen einer etwa 4 n-Natronlauge, wobei man die erhaltene Lösung möglichst wenig ausbreitet. Darauf setzt man wenigstens das gleiche Volumen an Schwefelsäure (1:9) zu, die man in 1—2 Sek., möglichst ohne zu reiben, in der alkalischen Lösung verteilt. Bei Beobachtung des sofort ausfallenden weißen Niederschlages ohne Deckglas und mit 100—150facher linearer Vergrößerung erscheinen zuerst amorphe Gebilde. Nach etwa 5 Min. ist die ganze Fällung krystallisiert. Man sieht z. T. vereinzelte, meist jedoch zu Sternen oder parallelen, geschichteten Bündeln vereinigte, kurzprismatische, rechteckige Gebilde, die im Original skizziert sind. Reiben mit dem Glasstäbchen nach Schwefelsäurezusatz beschleunigt die Krystallbildung. Nach 5—6 Sek. wird die Fällung zu einem Krystallbrei, in dem die Einzelgebilde bei etwa 500facher Vergrößerung sichtbar werden.

II. Krystallisation der Harnsäure durch Verdünnung ihrer schwefelsauren Lösung mit Wasser. Man geht zuerst wie unter I vor, nur nimmt man die Probe in einem zur Lösung nicht ausreichenden Tröpfchen konz. Schwefelsäure anstatt in Lauge auf; das Gemisch muß weiß getrübt aussehen. Man erwärmt nun unter Rühren mit einem spitzen Glasstäbchen, wobei sich eine stark verkleinerte Spiritusflamme 1—2 *cm* unter dem Gemisch befindet. Nach Verschwinden der Trübung läßt man den Objektträger erkalten und bringt in die Mitte des Präparats 1 Tröpfchen destilliertes Wasser. Unter Bildung einer körnigen, schlecht definierten Fällung tritt sofort Trübung ein[2]). Man läßt das Präparat einige Minuten stehen und läßt über den geneigten Objektträger einen dünnen Wasserstrahl laufen. Nach Abtropfen soll am Glas eine schwache weiße Abscheidung haften bleiben, die bei 100—150facher Vergrößerung, ohne Trocknung und ohne aufgelegtes Deckglas, als sehr feines, körniges Netzwerk erscheint, aus dem recht schnell Krystalle, meist in Gruppen, entstehen. Sie sehen aus wie Fällung I, sind jedoch kleiner: es treten überdies feine, rautenförmige, seitlich abgerundete Blättchen mit abgestutzten Enden auf.

Beide Reaktionen, besonders II, sind sehr kennzeichnend. Sie werden vollends charakteristisch, wenn die Probesubstanz 1. vorher die üblichen unter Alloxanbildung verlaufenden Reaktionen gegeben hat und wenn 2. folgende Reaktion positiv verlaufen ist: Die Probe wird auf einem

[1]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **75**, 73 (1937). — [2]) Man setzt, wenn nötig, noch 1 Tröpfchen Wasser zu.

Objektträger oder in einem Porzellantiegelchen mit 1 Tröpfchen natronalkalischer ammoniakalischer Silbernitratlösung[1]) versetzt. Dabei soll rasch Schwärzung eintreten. Andere Körper der Harnsäuregruppe geben die Reaktion nicht oder wesentlich schwächer.

Unter Anwendung der vorerwähnten Arbeitsweise erhält G. Denigès[2]) aus Xanthin durch Ansäuern von dessen alkalischer Lösung nur eine amorphe Fällung, während die Verdünnung mit Wasser zu wohlcharakterisierten Mikrokrystallen führt. — Ausführung: 2 bis 3 *mg* der gepulverten Probe werden auf einen Objektträger gebracht, mit 1 Tröpfchen konz. Schwefelsäure befeuchtet und darin wie oben verteilt. Es ist unerläßlich, daß das Gemisch noch trüb bleiben muß: man klärt es durch schwaches Erwärmen über ganz kleiner Spiritusflamme vollständig und vermischt durch zwei Kreisbewegungen des Glasstäbchens die erkaltete Flüssigkeit sehr rasch mit 1 Tröpfchen destilliertem Wasser. Unter dem Mikroskop erscheinen bald rautenförmige Krystalle, die als Einzelformen abgerundet sind: wenn sie in strahligen Gruppen auftreten, sind sie lanzettförmig und meist spitz. Eine bei 130facher linearer Vergrößerung gezeichnete Skizze ist im Original enthalten. Die strahligen Gruppen sind oft sehr dicht, so daß sie Klettenformen (von gelblicher Farbe) bilden. Bringt man sie durch schwaches Erwärmen zur Auflösung und läßt erkalten, so fallen sie, oft in größeren Abmessungen, wieder aus. Sowohl die ursprünglich erhaltenen als die umkrystallisierten Krystalle werden ohne Deckglas beobachtet.

Abb. 74.

H. Lohaus und M. Steiner[3]) versuchen, Piperinsäure, die beiden cis-trans-Formen Isopiperinsäure und Isochavicinsäure sowie einige ihrer Abkömmlinge mittels mikrochemischer Methodik zu kennzeichnen; sie beobachten das Verhalten dieser Substanzen bei der Mikrosublimation und ermitteln die krystalloptischen Eigenschaften der Sublimate.

Piperinsäure wird aus methanolischer Lösung in Krystallen erhalten, die unter dem Mikroskop als blaßgelbe Rechtecke mit Längsrissen erscheinen. Sie zeigen bei gekreuzten Nicols lebhafte Interferenzfarben. Die Schwingungsrichtung von α' liegt parallel zur Längsrichtung der Krystalle. — Erhitzt man Piperinsäure zwischen Objektträger und Deckglas, so sublimieren ab 170° Krystalle von der in Abb. 74 dargestellten Form. Der spitze Kantenwinkel mißt 47–51°. Die Auslöschung der Sublimat-Krystalle liegt parallel zu einer der Kanten und den Spaltrissen. Über dem Polarisator zeigt sich ein Dichroismus (messinggelb nach γ', gelblichweiß nach α'). Bei gekreuzten Nicols erscheinen die meist

[1]) Einige Kubikzentimeter einer 2- oder 3%igen Silbernitratlösung werden mit 3–4 Tropfen Natronlauge, dann mit Ammoniak bis zur Lösung der ursprünglich gebildeten Fällung versetzt. — [2]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **75**, 79 (1937). — [3]) Mikrochemie **21**, 159 (1937).

recht dicken Krystalle fast immer im Weiß höherer Ordnung oder in Eigenfarbe. Bei 206° runden sich die Kryställchen ab, bei 212° ist das Schmelzen beendet.

Isopiperinsäure fällt aus Benzol in feinen, trübgelben Nädelchen mit gerader Auslöschung aus. Bei etwa 105° wandeln sich die Krystalle in lange, gebogene Nadeln mit spitzen Enden um. Dieselben Gebilde entstehen bei weiterer Temperatursteigerung auch als Sublimat, am besten bei 115—120°. Dichroismus ist nicht vorhanden, die Auslöschung ist gerade, die Interferenzfarben sind Grau bis Gelb erster Ordnung, die Schwingungsrichtung α' liegt parallel zur Längsrichtung der Nadeln. Der Mikro-Schmelzpunkt ist 150°.

Aus wäßrigem Methanol ausgefallene Isochavicinsäure bildet eine feinkrystalline Fällung, die unter dem Mikroskop kugelige Häufchen von gelber Farbe zeigt. Diese leuchten unter gekreuzten Nicols schwach auf: eine bestimmte Auslöschungsrichtung ist jedoch nicht zu erkennen. Dazwischen sind stellenweise feine Nädelchen mit annähernd gerader Aus-

Abb. 75.

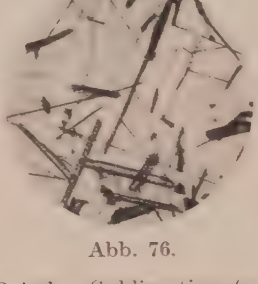


Abb. 76.

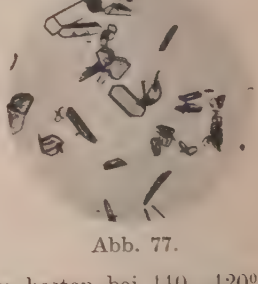


Abb. 77.

löschung eingestreut. Bei der Sublimation (am besten bei 110—120°) lagert sich die Substanz zu schönen, stengeligen, hellgelben Prismen um. Zuerst verschwinden vom Objektträger die feinen Einzelkrystalle und erscheinen am Deckglas als zarter Anflug von Krystallnadeln. Diese wachsen dann weiter auf Kosten der kugeligen Anhäufungen (Abb. 75). An gut ausgebildeten Krystallen von Isochavicinsäuresublimaten ist der Winkel zwischen Endflächen und seitlicher Prismenfläche ungefähr 84°. Die Auslöschungsrichtung schließt mit der Längsrichtung der Krystalle einen Winkel von etwa 14° ein. Als Interferenzfarbe erscheint das Grau 1. Ordnung. Die langen Krystalle des Isochavicinsäuresublimates wandeln sich im Licht allmählich in einzelne, kleine Kryställchen um (Abb. 76).

Die 3 Isomeren unterscheiden sich auch durch ihren Sublimationsdampfdruck. Er ist bei der Piperinsäure am höchsten, bei der Isochavicinsäure am niedrigsten. — Bezüglich der Formen, der krystalloptischen und sonstigen Eigenschaften der γ-Brom-isochavicinsäure und ihres Methylesters wird auf das Original verwiesen.

Piperinsäure-methylester fällt aus Methanol in weißlichen, isodiametrischen abgerundeten Formen aus. Bei 130° erhält man das in Abb. 77 wiedergegebene Sublimat. Die Auslöschungsrichtung α' schließt

mit der Längskante einen Winkel von etwa 15° ein. Der Kantenwinkel beträgt etwa 72°. Bei ausgeschaltetem Analysator ist ein deutlicher Dichroismus zu erkennen: Gelblich nach γ', rein weiß nach α'. (Das Original enthält auch Mikrophotogramme der hier nicht abgebildeten Formen).

Vergleichende mikroskopische Nachweise von Anabasin und verwandten Alkaloiden arbeiten Margaret E. Zerbey, M. T. Orinick und M. L. Willard[1]) aus: sie untersuchen die Reinigung des Anabasins und bestimmen einige seiner physikalischen Eigenschaften. Die Bestimmungen der physikalischen Konstanten werden an 6 von den 21 Fraktionen ausgeführt, die durch Präzisions-Vakuumdestillation des Ölrückstandes gewonnen worden sind, der seinerseits aus Anabasinsulfat des Handels nach Behandeln mit 20%iger Natronlauge und Ausäthern der erhaltenen öligen Schicht gewonnen worden ist. Die Dichte wird nach der Mikro-Pyknometermethode bestimmt, der Brechungsindex mit einem Abbe-Refraktometer bei konstanter Temperatur. Je nach der Fraktion sind die Brechungswerte verschieden. Ein dünner Anabasinfilm zeigt grünlichgelbe Ultraviolettfluorescenz. Der Meniscus der Flüssigkeit fluoresciert stark gelb. Die mikroskopischen Nachweise werden mit den gewöhnlichen Alkaloidreagenzien angestellt. Tabelle I im Original enthält eine vergleichende Darstellung der Krystallreaktionen auf Nicotin, Anabasin, Lupinin, Collidin, Lutidin mit 1. Goldchlorid, 2. QuecksilberII-chlorid, 3. Krauts, 4. Wagners und 5. Mayers Reagens, 6. Pikrinsäure, 7. Bariumnitrat, 8. Platinchlorid und 9. Silicowolframsäure, während die folgenden Reagenzien nur an Nicotin und Anabasin bzw. an letzterem allein erprobt werden: 10. Phosphorantimonsäure, 11. Phosphormolybdänsäure, 12. Cadmiumjodid, 13. Kaliumjodid – Wasserstoffperoxyd, 14. Kobaltrhodanid, 15. Millons und 16. Marmes Reagens. Im einzelnen muß auf das Original verwiesen werden. Es sind nicht nur die Krystallformen, sondern auch optische Daten angegeben. In einer II. Tabelle ist das mikroskopische Verhalten der Anabasin-Destillatfraktionen 1, 14 und 21 gegenüber den vorerwähnten Reagenzien 11, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 7 sowie Ammoniummolybdat, Zinkchlorid, Silbernitrat, Natriumcarbonat, Zink-chlorjodid und Kaliumchromat dargestellt. Die Fällungen unterscheiden sich häufig je nach der Fraktion wesentlich voneinander. Fast alle mit Anabasin erhaltenen Krystallfällungen sind den entsprechenden des Nicotins sehr ähnlich. Die deutlichste Unterscheidung des Anabasins vom Nicotin wird durch Krystallfällung mit Goldchlorid ermöglicht: Anabasin gibt große gelbe Krystallrosetten mit gebogenen Strahlen; die Auslöschung ist parallel, die Elongation negativ, die Polarisationsfarben sind leuchtend. Nicotin hingegen gibt eine sehr schwere Fällung, die zu Garbenformen auskrystallisiert. P. Haas.

[1]) Mikrochemie **21**, 171 (1937).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer, J. Großfeld. Handbuch der Lebensmittelchemie.

5. Band. Getreidemehle. Honig. Zucker. Früchte. Gemüse. 1048 Seiten. Verlag von Julius Springer. Berlin 1938. Preis geb. RM. 138.60.

8. Band. Wasser und Luft. I. Teil. Technologie des Wassers. 745 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis geb. RM. 111.60.

Der 5. Band des von A. Bömer, A. Juckenack und J. Tillmans begründeten Handbuchs der Lebensmittelchemie, über dessen bisher erschienene Bände an dieser Stelle[1]) eingehend berichtet worden ist, behandelt Getreidemehle, Honig, Zucker, Früchte und Gemüse, und zwar hat K. Täufel die Getreide-, Hülsenfrüchte- und Mühlenerzeugnisse sowie die Backwaren bearbeitet, C. Griebel die mikroskopische Untersuchung der Stärkemehle und Müllereierzeugnisse einschließlich der mykologischen und biologischen Prüfung und die mikroskopische und mykologische Untersuchung der Backwaren einschließlich der Bäckereihefe. Die Bearbeitung der Teigwaren ist von R. Strohecker und R. Vaubel durchgeführt worden. Honig und Kunsthonig hat W. Bartels behandelt, das anschließende Kapitel über die mikroskopische Untersuchung des Honigs C. Griebel. Das Kapitel Zucker und Zuckerwaren hat J. Großfeld zum Verfasser, das Kapitel Obst und Obsterzeugnisse stammt von A. Beythien, während die mikroskopische Untersuchung der Obstfrüchte und Obstzubereitungen und die Obstkrankheiten von C. Griebel geschildert werden. Die Gemüse und Gemüsedauerwaren hat O. Windhausen abgehandelt, ebenso die Pilze und Schwämme. Den Abschnitt über die mikroskopische Untersuchung der Gemüse, Salate, Küchenkräuter und Speisepilze sowie die mykologische Untersuchung der Wurzelgewächse und Gemüse hat C. Griebel verfaßt. Die deutsche Gesetzgebung ist von H. Holthöfer bearbeitet worden, während die ausländischen Lebensmittelgesetze von E. Bames behandelt sind. Aus den angeführten Kapiteln geht hervor, welche wichtigen und interessanten Abschnitte der umfangreiche Band umfaßt. Die Namen der Bearbeiter bürgen für eine sehr sorgfältige, auf der Höhe stehende Bearbeitung. Die Ausstattung des Werkes ist, wie immer, vorzüglich, namentlich sind die Bilder zur mikroskopischen Untersuchung sehr sorgfältig hergestellt.

Daß die Bearbeitung des Handbuches rüstig voranschreitet, ergibt sich daraus, daß nun schon der erste Teil des 8. Bandes vorliegt, der der Technologie des Wassers gewidmet ist. Gerade dieser Band wird

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **93**, 48 (1933); **96**, 223 (1934); **101**, 119 u. 442 (1935); **106**, 225 (1936); **113**, 296 (1938).

besonderem Interesse begegnen, da er die Trink- und Brauchwasser behandelt. Der Verfasser dieses wichtigen, außerordentlich umfangreichen Abschnittes ist F. Sierp, der auch die Kapitel häusliches und städtisches Abwasser, gewerbliche und industrielle Abwässer und somit den größten Teil des Bandes bearbeitet hat. Im Anschluß an die genannten Kapitel folgen die Abschnitte Kesselspeisewasser und seine Pflege von A. Splittgerber und die deutsche Gesetzgebung über Wasser von H. Holthöfer. Es ist zu hoffen, daß das Handbuch bald vollständig fertiggestellt dem deutschen Lebensmittelchemiker als Standardwerk zur Verfügung steht. R. Fresenius.

Untersuchung von Eiern und Eikonserven. Über die Beziehung zwischen Oberfläche und Gestalt der Hühnereier, weiterhin über die Bruchfestigkeit der Eier und ihre Beziehung zum Mineralisierungsgrad der Eierschale, d. h. zu ihrem für die Schalenflächeneinheit angegebenen Aschengewicht, berichten H. Edin, T. Helleday und A. Andersson[1]). Im ersten Kapitel der Arbeit behandeln die Verfasser die Bestimmung des Flächeninhaltes, im zweiten Kapitel die Bestimmung der Bruchfestigkeit der Eier und schließlich im dritten Kapitel die Faktoren, die die Größe der Bruchfestigkeit beeinflussen. Die Ausführungen werden zweckmäßig im Original verfolgt.

W. Rudolph[2]) hat sich mit den Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Alter des Hühnereies befaßt. Er stellt fest, daß die spezifische Leitfähigkeit von Hühnereiweiß durch den Gehalt an Gesamtphosphorsäure bedingt ist, wodurch eine Altersbestimmung von Eiern ermöglicht wird. Der Verfasser nimmt an, daß die Zunahme des Phosphorsäuregehaltes im Eiklar durch die Aufspaltung von Dotter-Lecithinen in Glycerinphosphorsäure und anorganische Phosphate erfolgt. Die spezifische Leitfähigkeit soll durch die Glycerinphosphorsäure beeinflußt werden.

R. Viollier[3]) erörtert die verschiedenen Methoden der Fettbestimmung in Eierkonserven, insbesondere wird der Unterschied zwischen der direkten Petroläther extraktion und der Bestimmung des Ätherlöslichen nach Säureaufschluß dargelegt. Danach liefert die einfache Petroläther extraktion um 10—13% niedrigere Zahlen als die Bestimmung nach Säureaufschluß. Der Verfasser weist ferner auf die Bedeutung der Wahl des Lösungsmittels hin. So wurden z. B. durch Chloroform wesentlich größere Mengen extrahiert als durch Petroläther. Man darf deshalb nach Säureaufschluß die Art des Lösungsmittels nicht willkürlich variieren. Zur Erreichung vergleichbarer Werte müssen die Arbeitsbedingungen eingehalten werden. Der Verfasser schlägt vor, für die Fettbestimmung in den Eierkonserven eine konventionelle Methode genau festzulegen. Als eine solche empfiehlt er das Verfahren von E. Baur und H. Barschall[4]), wobei die Substanz mit 60%iger Schwefelsäure aufgeschlossen und auf dem Wasserbad nur eine Erwärmung von 30 Min. benötigt wird. R. Strohecker.

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 313 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 428 (1938). — [3]) Mitteil. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. **28**, 215 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **50**, 654 (1911).

Untersuchung von Fleisch. Untersuchungen über die Eiweißstoffe des Fleisches haben K. Beck und J. Schormüller[1]) ausgeführt. Ältere Verfahren wurden durch colorimetrische Methoden nachgeprüft. Es zeigte sich, daß die Hydrolysenprodukte der Fleischfaser sowie die durch Harnstoffextraktion aus Fleisch dargestellten Eiweißarten, Extrakt- und Fasereiweiß, in der chemischen Zusammensetzung weitgehend übereinstimmen, was am Beispiel des Pferdefleisches gezeigt wurde. Beide Proteinarten lieferten übereinstimmende Werte bei der colorimetrischen Bestimmung von Arginin, Tyrosin und Tryptophan. Das gleiche gilt für die Ermittlung des Stickstoffgehaltes und die Adsorption von Jod. Die Verfasser beschreiben schließlich ein Verfahren, um die Einzelfraktionen der denaturierten Fleischproteine frei von fremden Stoffen in Lösung zu bringen. Zur Herstellung einer Lösung der Fleischproteine wurde folgender Weg eingeschlagen. Es wurden Lösungen der Proteine mittels heißer Harnstofflösung hergestellt und diese anschließend durch Dialyse von Harnstoff befreit. Die von Harnstoff befreiten und durch mehrtägiges Dekantieren mit Wasser gereinigten Proteine wurden abgesaugt, in Harnstofflösung verteilt, 90 Min. bei 70° im Wasserbad gehalten und nach dem Abkühlen koliert. Die so erhaltene sehr viscose Flüssigkeit wurde nach Zusatz von etwas Toluol mehrere Tage in Cellophanschläuchen dialysiert, bis außen Harnstoff nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Obwohl hierbei große Teile des Proteins ausfallen, bleiben noch genügende Mengen Eiweiß in Lösung. Es gelingt auf diesem Wege, harnstoff- und elektrolytfreie, etwa 0,5—0,8% Eiweiß enthaltende Lösungen herzustellen.

Zur Bestimmung von Präservesalz in Hackfleisch empfiehlt H. Beier[2]), die Ermittlung der Gesamtmenge an Sulfiten und Sulfaten als Sulfat vorzunehmen. Arbeitsvorschrift: 25 *g* Hackfleisch werden in einem 300 *ccm*-Kolben mit 100 *ccm* Wasser geschüttelt, wobei man vorher zur Oxydation der gesamten Sulfitmenge 5 *ccm* Jodjodkalium-Lösung (1%ig) zufügt. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen gibt man das Gemisch in einen 250 *ccm*-Meßzylinder und füllt mit destilliertem Wasser auf Marke auf. Nach gutem Schütteln filtriert man durch einen Wattebausch. Zu 150 *ccm* Filtrat setzt man je 3 *ccm* Ferrocyankaliumlösung (15%ig) und sulfatfreie Zinkacetatlösung (23%ig) zu, kocht auf, filtriert heiß und versetzt 104 *ccm* des abgekühlten Filtrates entsprechend 10 *g* Fleisch mit wenigen Tropfen obiger Jodlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fällt man in üblicher Weise mit Bariumchlorid. Bleibt die Lösung nach 3 Min. langem Kochen klar, so liegt Präservesalzzusatz nicht vor. Ein etwaiger Niederschlag wird gewogen. Nach folgender Formel ergibt sich der Sulfitgehalt: $g\ BaSO_4 \cdot 10{,}8 = g\ Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O\%$.
Der Sulfitgehalt des Kochsalzes (etwa 0,6%) bedingt keinen Fehler. In dem ersten Filtrat (s. o.) kann im übrigen auch eine Kochsalzbestimmung durchgeführt werden.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 369 (1937). — [2]) Mitt. Ver. Deutscher Lebensmittelchem. 1937, Nr. 4, S. 37.

Über physikalisch-chemische Methoden zur Beurteilung der Qualität von Salzfischen berichten F. Okolow und G. S. Schawski[1]). Empfohlen wird folgende Methodik: 1. Die organoleptische Prüfung. 2. Die Bestimmung der Dichte im Gardometer nach Okolow-Gorjunow. 3. Prüfung mit Schwefelwasserstoff. 4. Bestimmung der Neßlerzahl. 5. Die Koagulationsprobe in folgender Form: 10 *g* werden nach dem Zerkleinern in 100 *ccm* Pufferlösung (p_H-Wert 4.7) verteilt. Nach 30 Min. wird beobachtet. Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag milchiggelb, ohne daß Flocken vorhanden sind, so ist die Reaktion als negativ anzusprechen. Bei Gegenwart von Flocken ist die Probe positiv. Die Pufferlösung besteht aus 50 *ccm* 0,1 n-Essigsäure, 50 *ccm* 0,1 n-Natriumacetatlösung. Die Mischung wird auf 500 *ccm* verdünnt. 6 a. Die Indolprobe nach Fellers und Klopf. 6 b. Die Indolprobe nach Okolow: Hiernach werden 20 *g* der Fischmasse mit 10 *ccm* Alkohol zerrieben und mit 50 *ccm* Alkohol versetzt. Nach 5 Min. langem Kochen wird der Alkoholextrakt auf weniger als 10 *ccm* eingedampft. Der Rückstand wird im Meßzylinder auf 10 *ccm* aufgefüllt und filtriert. 5 *ccm* vom Filtrat werden mit 0,5 *ccm* einer alkoholischen 4%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd und 1 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Nach dem Schütteln wird 20 Sek. auf dem Wasserbad erwärmt. Eine Rosafärbung zeigt Indol an. 7. Jodfällungsprobe: 20 *ccm* des unfiltrierten wäßrigen Fischauszuges (1:10) werden mit 20 *ccm* Pufferlösung versetzt und nach dem Aufkochen filtriert. Zu 20 *ccm* des Filtrates gibt man 2 *ccm* 0,1 n-Jodlösung. Tritt nach 15 Min. keine Trübung ein, so ist die Reaktion negativ. — Die Schwefelwasserstoffprobe ist wenig spezifisch. Eine Zunahme der Neßlerzahl zeigt geringere Sorten von Salzfischkonserven an. Beste Sorten zeigen Werte von 0—0,1, 2.—3. Sorte solche von 10—27. Die 1. Sorten von Salzfischkonserven enthielten im Mittel 57% 2.—3. Sorten nur 54% Wasser.

Das Städt. chemische Untersuchungsamt Oberhausen[2]) macht bezüglich der Kreatininbestimmung nach Sudendorf und Lahrmann[3]) darauf aufmerksam, daß die Prüfung im Colorimeter sofort nach Beendigung der Zusätze bzw. nach dem Auffüllen zu erfolgen hat, da andernfalls zu geringe Werte gefunden werden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. H. E. Fierz-David und L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 4. Auflage. 338 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1938. Preis geb. RM. 39.—.

Dieses für den Farbenchemiker wichtige Buch liegt in vierter umgearbeiteter und vermehrter Auflage vor[4]). Nach einleitenden Ausführungen über die Grundlagen der Farbenindustrie werden im ersten großen

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 101 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3564 (1937). — [2]) Mitt. Ver. Deutscher Lebensmittelchem. 1937, Nr. 5, S. 42. — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **56**, 64 (1917). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **63**, 61 (1923).

Abschnitt die Zwischenprodukte behandelt, und zwar nacheinander Verbindungen der Benzolreihe, solche der Naphthalinreihe und solche der Anthrachinonreihe. Der folgende große Abschnitt Farbstoffe ist gegliedert in Azofarbstoffe, Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, indigoide Farbstoffe, Oxazin- und Thiazinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Schwefelschmelzen. Der dritte Teil bringt technische Angaben über die Vakuumdestillation im Laboratorium und im Betrieb, über die Filterpresse, über die Konstruktion und Verwendung von Autoklaven und anderes mehr. Den Analytiker interessiert am meisten der analytische Teil, der allerdings nur 14 Seiten umfaßt, aber eine Auswahl von wichtigen Methoden bringt. 21 Formeltabellen finden sich am Schluß des Buches.

W. Greiling, Chemie erobert die Welt. 394 Seiten. Verlag von Wilhelm Limpert, Berlin 1938. Preis geb. RM. 7.50.

Das Buch, das unter dem geschickt gewählten Titel „Chemie erobert die Welt" ausgewählte Abschnitte aus der Geschichte der Entwicklung der chemischen Industrie in moderner Darstellung bringt, führt den Leser ein in die chemische Welt und zeigt ihm, auf welchen Gebieten die Chemie tätig ist und welchen Einfluß sie überall gewonnen hat, auch wenn dies nach außen hin nicht immer gleich in Erscheinung tritt. Die Bedeutung der Chemie in allen Lebensbereichen, ihr Einfluß auf die Gestaltung der Welt und auf die Politik geht aus den Schilderungen des Buches klar hervor, das sich wie ein Roman liest und doch die Tatsachen richtig darstellt. Neue ungeahnte Ausblicke werden eröffnet und zeigen dem Chemiker wohlbekannte Tatsachen in ganz neuem Licht, so daß die Lektüre des Buches für jeden ein Gewinn ist. Schüler, die dieses Buch in einer Zeit lesen, in der sie sich mit der Frage beschäftigen, welchen Beruf sie ergreifen sollen, werden zweifellos, wenn sie überhaupt chemisches Interesse haben, dazu angeregt, das Studium der Chemie zu wählen. Deshalb ist das Buch eine vorzügliche Werbung für den Chemikerberuf, der ja des Nachwuchses so dringend bedarf. Das mit Abbildungen reichlich versehene Buch darf auch an dieser Stelle bestens empfohlen werden, wenn es auch nichts Analytisches bringt. Bei einer neuen Auflage, die sicher bald notwendig sein wird, darf ein Namen- und Sachverzeichnis nicht fehlen. R. Fresenius.

Untersuchung von Glas. Von den Bestimmungsmethoden für die chemische Widerstandsfähigkeit von Natronkalkgläsern wählt O. G. Burch[1]) folgende Methode als die bequemste: Man zerreibt 100 *g* des Glasmusters und siebt daraus so viel ab, daß man zwischen dem 40- und 50-Maschensieb (engl.) ein Muster von 10 *g* erhält; dieses erhitzt man mit 50 *ccm* 0.02 n-Schwefelsäure 4 Stdn. lang auf 88.88° C, kühlt rasch in fließendem Wasser ab, titriert den Säureüberschuß mit 0.05 n-Lauge zum Phenolrot-Endpunkt und errechnet das aus dem Glas herausgelöste Alkali in Prozenten Natriumcarbonat. Die Resultate zeigen befriedigende Übereinstimmung, z. B. 0.077 und 0,076% Na_2CO_3.

Über die Analyse einiger Gläser für moderne elektrische

[1]) Bull. Americ. Ceram. Soc. **15**, 175 (1936).

Gasentladungslampen berichtet R. C. Chirnside[1]). Diese Gläser haben anormal hohe Tonerde- und Phosphorgehalte: es sind daher zwei Hauptprobleme zu erörtern: Die Abscheidung von verhältnismäßig großen Mengen von Tonerde und Kalk in Gegenwart von Phosphorsäure und die quantitative Trennung des Zinks von der Tonerde, wenn beide in verhältnismäßig großer Menge zugegen sind. Dazu sind auch größere Mengen Bor in Betracht zu ziehen. Als wichtiges Hilfsmittel empfiehlt der Verfasser das „Oxin" 8-Hydroxychinolin, das mit vielen Metallen, besonders mit Aluminium, Magnesium und Zink unlösliche, leicht abfiltrierbare Komplexe bildet, die entweder durch Wägung oder durch Titration mit Bromidbromatlösung bestimmt werden können. Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Eine neue Methode zur Messung kleiner Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern hat J. E. Danjuschewski[2]) beschrieben. Die Bestimmung der relativen Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern ein und derselben Sorte geschieht durch Messung der Doppelbrechung, die an der Grenze des Zusammenschmelzens des zu untersuchenden und eines Standardglases auftritt. Man erreicht eine Genauigkeit von 0,2%. Die Methode eignet sich für die Untersuchung technischer Gläser.

Eine weitere Methode zur Messung des Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern bringt J. E. Danjuschewski[3]) in Form einer Schnellbestimmung durch Untersuchung der Doppelbrechung, die durch die Spannung zwischen einem Draht (z. B. Molybdän) und einer darauf aufgeschmolzenen Glasschicht hervorgerufen wird. Diese Spannung ist proportional der Differenz zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Glas. Der Verfasser entwickelt theoretisch eine Formel für die Auswertung der Meßergebnisse und gibt ein Beispiel für die praktische Ausführung der Messung.

Die Viscosität der Gläser in Abhängigkeit von Temperatur und Zusätzen hat P. E. Frank[4]) untersucht. Er beschreibt ein von ihm konstruiertes Viscosimeter, das auf der Messung der Torsion eines Stahldrahtes beruht, an dem ein Porzellanstab mit einem Endstück aus Platin befestigt ist, das in die Schmelze eintaucht. Das Ganze wird durch eine konstante Kraft in Drehung gehalten. Das Bremsen des Porzellanstabes in der viscosen Glasschmelze bewirkt eine Verdrehung des antreibenden Drahtes, die ein Maß der Viscosität darstellt.

Eine rasche Bestimmung von Bor in Glas geben F. W. Glaze und A. N. Finn[5]) an. Die bisherigen Destillations- oder Nichtdestillationsmethoden, von denen die ersteren umständlicher, die zweiten zeitraubender und ungenauer sind, werden durch eine neue Methode ersetzt, die besonders für die modernen Borosilicatgläser geeignet ist und sich auf die relative Löslichkeit der Borsäure in Wasser und einer Äther-Äthanolmischung

[1]) Journ. Soc. Glass Technol. **19**, 279 (1935). — [2]) Journ. techn. Phys. (russ.) **4**, 1026 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2201 (1936). — [3]) Journ. techn. Phys. (russ.) **5**, 542 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2201 (1936). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 234 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3456 (1936). — [5]) Glass Ind. **17**, 156, 176 (1936).

gründet. — Analysenverfahren: Man zermahlt 0,5 *g* Glas und 1 *g* Natriumcarbonat innig in einem Mörser und führt das Gemisch in einen Platintiegel über, schmelzt bei möglichst niederer Temperatur und nur so lange, wie zur völligen Zersetzung nötig ist, läßt abkühlen, wäscht die Unterfläche des Deckels, indem man die Spülwässer im Tiegel auffängt, und die Tiegelwände mit heißem destillierten Wasser, löst die Schmelze unter Umrühren mit einem Platindraht auf dem Wasserbad und dampft auf etwa 5 *ccm* ein. Dann kühlt man ab und neutralisiert die Hauptmenge des Alkali mit Salzsäure (1:1), vermeidet Verluste, gibt 2 Tropfen p-Nitrophenollösung (1 *g* wird in 75 *ccm* 95%igem Äthanol gelöst; die Lösung wird mit Wasser zu 100 *ccm* aufgefüllt) zu, neutralisiert tropfenweise fertig, gibt 1 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,18) zu und bringt das Ganze in einen graduierten 100 *ccm*-Glasstopfenzylinder, verdünnt auf 25 *ccm*, gibt 25 *ccm* absolutes Äthanol und 50 *ccm* Äther (frei von Aldehyd und Peroxyd) zu und schüttelt mit Unterbrechungen 20 Min. lang um, während man die Temperatur aufschreibt; dann läßt man die Schichten sich trennen, mißt die Volumina und pipettiert ein 50 *ccm*-Muster der Ätherschicht für die Analyse ab. Zu diesem 50 *ccm*-Muster setzt man in einem Erlenmeyerkolben 2 Tropfen p-Nitrophenol und titriert zum p-Nitrophenol-Endpunkt mit 0,5 n-Natronlauge, liest den Bürettenstand ab, gibt 1 *ccm* Phenolphthalein-Lösung (1 *g* wird in 100 *ccm* 95%igem Äthanol gelöst; die Lösung wird mit Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt) hinzu und setzt die Titration zum Phenolphthaleinendpunkt fort, gibt dann eine Menge an 0,5 n-Natronlauge hinzu, die dreimal der zwischen den beiden Endpunkten liegenden Menge entspricht, und schüttelt den Kolben heftig. Nun wäscht man die Wandungen mit Wasser ab und füllt zu 40—50 *ccm* auf, verkocht Äther und Alkohol so rasch wie möglich, bringt dann das Volumen auf 35—45 *ccm*, kühlt ab, macht mit 0,5 n-Salzsäure eben sauer, wärmt auf dem Dampfbad etwa 1 Min. an und läßt unter vermindertem Druck abkühlen, um das Kohlendioxyd zu entfernen. Nun titriert man bis zum p-Nitrophenol-Endpunkt mit 0,1 n-Bariumhydroxydlösung, liest den Bürettenstand ab, gibt Mannitol hinzu und titriert die Borsäure: 1 *ccm* 0,1 n-Bariumhydroxyd entspricht 0,00348 *g* B_2O_3. Man macht eine Blindbestimmung unter Verwendung eines Glases von möglichst ähnlicher Zusammensetzung, aber ohne Borgehalt.

Die Bestimmung der Viscosität von Quarzglas innerhalb seines Erweichungsbereiches haben M. P. Volarovich und A. A. Leontieva[1]) ausgeführt unter Anwendung der Streckmethode bei Temperaturen über 1450° C. Der benutzte Apparat bestand aus einem senkrecht aufgestellten Röhrenofen, dessen Heizgebiet 2 *cm* ∅ und 10 *cm* Länge hatte. Die Platinwicklung war, um eine gleichmäßigere Temperaturverteilung zu sichern, an den Ofenenden dichter gewickelt. Als Probe wurde ein Quarzstab von 0,8—1 *cm* ∅ und 17—19 *cm* Länge gewählt, der an beiden Enden je etwa 0,5—1 *cm* aus dem Ofen herausragte und an beiden Enden noch Ringwülste trug, an die sich dicke Nickeldrähte anschlossen. Der obere Nickeldraht diente zur Aufhängung

[1]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 139 (1936).

des Quarzstabes an einem Gestell, der untere zur Befestigung eines Gewichts zur Streckung des so frei im Ofen hängenden Stabes. Der mittlere Teil des Stabes war wesentlich dünner (auf eine Strecke von 3,5 – 2 *cm* nur 0,3—0,2 *cm* ∅). Da die Verlängerung des Stabes vom Querschnitt abhängig ist, so kann angenommen werden, daß sich die Verlängerung nur in dem dünnen Mittelteil vollzieht; jedenfalls enthält diese Annahme keinen großen Fehler. Oberteil und Unterteil mit den beiden Aufhängedrähten waren so vor Strahlung und Leitung geschützt, daß, wenn der Ofen die Temperatur 1450° zeigte, die Stabenden kaum mehr als Zimmertemperatur hatten. Die Verlängerung des Stabes unter dem Einfluß einer bestimmten Temperatur während einer gemessenen Zeit wurde mittels eines Kathetometers bestimmt, die Temperatur mit einem Platin-Platinrhodium-Thermopaar gemessen, dessen Lötstelle nahe der Stabmitte lag. Die Viscosität des Quarzglases η in Poisen errechnet sich aus der Formel $\eta = \frac{P \cdot l \cdot t}{\pi \cdot r^2 \cdot \Delta l}$, wobei P die Last in Dynen, l die Länge des mittleren Teiles des Stabes, r der entsprechende Radius, Δ l die Streckung des Stabes über eine Zeitperiode t ist. Die Versuche zeigten, daß zwischen 1100 und 1450° C die Viscosität zwischen $5 \cdot 10^{13}$ und $9 \cdot 10^{11}$ Poisen schwankte. K. Fresenius.

Email. Porzellan. Steingut. Zur Porenbestimmung bei Emails beschreibt H. Edner[1]) zuerst ein chemisches und dann ein elektrochemisches Verfahren, nachdem er an den bisher üblichen Arbeitsweisen von W. Dawihl[2]) und von H. Hecht und B. Oldenburg[3]) ausführliche Kritik geübt hat. Das chemische Verfahren besteht darin, daß man die zu prüfende Fläche mit einer 3%igen Kaliumchloridlösung ausgiebig befeuchtet, zweckmäßigerweise unter Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd auf 100 *ccm* der Lösung. Nach 1 Stde. Einwirkungsdauer befeuchtet man die Emailoberfläche vorsichtig mit Kaliumferrocyanid- oder Ammoniumrhodanidlösung. Blaue oder rote Flecke zeigen die bis zum Eisen durchgehenden Poren an. Man kann Kaliumferrocyanid der Kaliumchloridlösung zumischen und der zu erwärmenden Lösung Gelatine oder Agar-Agar zugeben, so daß eine 1%ige Gallerte entsteht, und diese Lösung heiß auf die zu prüfenden Gefäße auftragen, dann zeigen sich nach einiger Zeit die Poren durch entsprechende Verfärbung an. Die Methode eignet sich für Massenprüfungen und kann ohne große Apparatur überall Verwendung finden. Für feinere Emailfehler, bei denen die Reaktion nur langsam sichtbar wird, eignet sich besser die elektrochemische Methode, bei welcher der Elektrolyt in die feinsten Haarrisse eindringt und dadurch den Stromdurchgang ermöglicht. In ein Elektrolysiergefäß wird der zu untersuchende emaillierte Prüfstab, der an einer blank angefeilten Stelle als Kathode an eine Gleichstromquelle von etwa 12 Volt angeschlossen ist, in eine 3%ige Kaliumchloridlösung, die mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt ist, eingehängt. Als Anode dient ein Platindrahtnetz, wie es zur elektrolytischen Metallanalyse benutzt wird. Bei Strom-

[1]) Glashütte **66**, 333 (1936). — [2]) Chem. Fabrik **9**, 15 (1936); Keram. Rdsch. **43**, 522 (1935). — [3]) Keram. Rdsch. **43**, 263 (1935).

schluß schlägt das zwischengeschaltete Ampèremeter aus, sobald in der Emailoberfläche Poren vorhanden sind. Die Fehlerstellen werden durch die auftretende Rotfärbung der dort entstehenden Hydroxyl-Ionen sichtbar. Bei Prüfung von Emailgeschirr benutzt man am besten Wechselstrom, der auf 12 oder 24 Volt heruntertransformiert wird, weil bei Verwendung von Gleichstrom die durchgehenden Strommengen wegen der Polarisation sehr rasch abnehmen und deshalb keine vergleichbaren Werte erhalten werden können. Als Hilfselektrode dient ein Eisenstab mit gesandeter Oberfläche, der in einem einfachen Holzdeckel befestigt ist. Bei der Prüfung wird ein Grenzwert des durch das Email dringenden Stroms festgelegt, bis zu dem die Gefäße als praktisch porenfrei gelten können. Bei vergleichenden Messungen muß man besonders beachten a) gleiche Abmessungen der Prüfgefäße; b) gleiche Konzentration und gleiche Mengen des Elektrolyten; c) gleiche Eintauchtiefe der Hilfselektrode und d) gleichen Abstand von der Emailoberfläche. — Will man die Prüfungen weiter verschärfen, so benutzt man als Elektrolyten verdünnte Salz- oder Schwefelsäure und erhöht die Stromspannung entsprechend.

Zur Normalisierung der Säurebeständigkeitsprüfung von Email berichten H. Hecht und W. Hornke[1]); einen Überblick über frühere Arbeiten gibt W. Dawihl[2]). An Stelle der früher benutzten Plättchen oder Stäbchen mit kugelförmigem Ende benutzt man jetzt aus Blech gezogene Becher von 60 *mm* ∅ und 102 *mm* innerer Höhe mit gerundetem Boden, die innen mit dem zu prüfenden Email, außen wenigstens mit einem Grundemail überzogen sind. Man reinigt durch Ab- und Ausspülen mit destilliertem Wasser, trocknet bei 110° C zum konstanten Gewicht und wägt. Die etwa 130 *g* schweren Becher versieht man mit einem doppelt durchbohrten, gut sitzenden Gummistopfen und erhitzt im Wasserbad auf etwa 90° C. Zum Schutz der Außenseite des Bechers setzt man dem Inhalt des Wasserbades etwas Natriumcarbonat zu. Die eine Bohrung des Stopfens nimmt ein Thermometer auf, durch die andere führt ein Glasvorstoß ins Innere, durch welchen man, wenn die Innentemperatur 90° erreicht hat, 240—250 *g* auf 90° C erwärmte Säure einfüllt, die dann 30 Min. lang auf dieser Temperatur gehalten wird. Verwendet man flüchtige Säure, z. B. Ameisensäure, so hat man das Anwärmen der Säure am Rückflußkühler vorzunehmen, auch dem Vorstoß ein Steigrohr mit Rückflußkühler aufzusetzen, um Verluste und Konzentrationsänderungen zu vermeiden. Nach halbstündiger Einwirkung wird der Becher entleert, mehrfach mit destilliertem Wasser aus- und abgespült, bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gewogen und so der Gewichtsverlust bestimmt. Die Versuche wurden mit 10%iger Ameisensäure und mit 15%iger Milchsäure durchgeführt, welche ungefähr gleiche Resultate lieferten; jedoch ist Milchsäure wegen ihrer Nichtflüchtigkeit vorzuziehen: da bei ihr ein Angriff im Dampfraum nicht zu befürchten ist, so ist auch die Berechnung der Angriffsfläche im Becherinneren zuverlässiger. Bei vier Emailsorten, einem säurefesten weißen Email (I), einem weniger festen weißen (II),

[1]) Keram. Rdsch. **44**, 99 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 136 (1935).

einem schlechten weißen (III) und einem grauen Email von geringer Beständigkeit (IV) wurden bei

Email I	II	III	IV	
9	51	139	269 *mg*/100 *qcm*	Gewichtsverlust festgestellt.

Bei einer Emailsorte wurde mit

10%iger Ameisensäure	15%iger Milchsäure	
48	51 *mg*/100 *qcm*	Gewichtsverlust beobachtet.

Über Methoden zur Messung der Weiße oder der Farbe von Porzellan und Steingut oder allgemein von gefärbten Stoffen, und zwar zunächst über eine Methode zur Messung der Weiße und der Farbe von Porzellan und Steingut mittels Pulfrich-Photometers hat F. Kanekoto[1]) berichtet. Nach Beschreibung des Pulfrich-Photometers und seiner Handhabung werden die Ergebnisse der Messung an zahlreichen Proben von Porzellan und Steingut mitgeteilt und mit Messungen mittels Standardfarbenpapiers verglichen.

Untersuchungen zur Prüfung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Kochgeschirremails hat W. Kerstan[2]) ausgearbeitet. Benutzt werden Halbkugelschalen von 0,8 *mm* Blechstärke und 170 *ccm* Fassungsraum. Man füllt stets 70 *ccm* Prüfflüssigkeit ein und bedeckt damit 82,5 *qcm* Emailoberfläche, so daß das Verhältnis Prüfflüssigkeit zu bedeckter Oberfläche 1:1,17 beträgt. Die Werte werden dann stets auf 100 *qcm* umgerechnet. Sämtliche Schalen werden mit einem Einheitsgrund emailliert; dann wird ein Deckemail in einer Elektromuffel (860° C und 2,2 Min.) eingebrannt. Die Prüfschalen werden mit destilliertem Wasser gewaschen, auf etwa 300° C erhitzt und auf der Analysenwaage gewogen. Man stellt dann die Schale in ein mit Aluminiumgrieß gefülltes Sandbad, da durch dessen gute Wärmeleitfähigkeit die Anheizzeit auf 3–3,5 Min. beschränkt wird. Über der Schale befindet sich ein mit einem Rückflußkühler verbundener Trichter aus Jenaer Glas, dessen nach unten gerichtete große Öffnung mit einem passenden Gummiband umspannt ist. Der Durchmesser der Trichteröffnung ist derart bemessen, daß man den Trichter so in die Schale einsenken kann, daß das Gummiband eben die Oberfläche der Flüssigkeit berührt und so die Emailfläche nur von der Flüssigkeit, nicht aber von den Dämpfen berührt wird. Man kocht dann je 1 Stde. lang, wäscht dann die Schale mit destilliertem Wasser mit Hilfe eines Gummiwischers, trocknet und wägt. Der Gewichtsverlust ist das „Gelöste". — Zusammenfassend wird gesagt, daß a) eine einmalige Kochung eine unzureichende Bestimmung chemischer Emaileigenschaften darstellt; b) daß bei wiederholtem Auskochen die Menge des Gelösten nicht etwa bis zu einem Maximum steigt, um dann allmählich abzufallen, sondern ein sprunghaftes Fallen und Steigen der Löslichkeit zu beobachten ist; c) daß die Fabrikationsumstände von größter Bedeutung für die Löslichkeitsverhältnisse eines Emails sind und daß aus diesen Gründen

[1]) Rep. Imp. Fuel. Res. Inst., Japan Nr. **16**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2425 (1936). — [2]) Emailwaren Ind. **13**, 59, 71 (1936). Siehe auch L. E. Rickmann; vgl. den folgenden Bericht. W. Dawihl, vgl. diese Ztschrft. **105**, 38 (1936).

d) die chemische Prüfung durch eine optische, etwa auf Glanzverlust oder auf Aufrauhung beruhende zu ersetzen ist.

Die Kurzprüfung von Kochgeschirr-Emails hinsichtlich Säurebeständigkeit beschreibt E. Rickmann[1]): Er prüft die Einwirkung von „Küchensäuren", d. h. von den im Haushalt vorkommenden Säuren auf die Emaille eines durchschnittlichen guten Handelsemailgeschirrs und bestimmt die Wirkung aus der Gewichtsverminderung von Schalen nach W. Kerstan[2]) durch 5maliges je einstündiges Auskochen an dem dort beschriebenen, mit Rückflußkühler versehenen Apparat. Nach jedem Auskochen werden die Schalen mit destilliertem Wasser ausgespült, getrocknet und zurückgewogen. Als Wärmeüberträger dient Aluminiumgrieß. Die Gemüse sind in etwa 1 *cm* Würfelkantengröße geschnitten. Auf 62 Teile Früchte wird ein Wasserzusatz von 38 Teilen angewendet; bei Preißelbeeren genügen 23 Teile Wasser auf 77 Teile. — Das Rauhwerden des Emails ist viel wichtiger bei der Beurteilung des Gebrauchswertes als der Gewichtsverlust, woraus zu schließen ist, daß die Beurteilung eines Emails aus dem Gewichtsverlust allein noch nicht als geeigneter Maßstab gelten kann.

Zur Prüfung von Beizbädern im Emaillierwerk bringt O. Wahle[3]) einen Beitrag. Die Prüfung hat sich ausschließlich darauf zu richten, daß der Eisengehalt einer Beize nicht die Grenze von 40—60 *g* Fe je Liter überschreitet[4]), da sonst beim Spülen mit Wasser die eisenhaltigen Reste nicht restlos entfernt werden können, bei Verwendung heißen, sodahaltigen Wassers sogar eine gewisse Fixierung der Eisensalze in den Blechporen erfolgt. Als für die Praxis allein zweckmäßiges Prüfungsverfahren wird die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels entsprechender Aräometer ausführlich besprochen (darauf bezügliche Tabellen erleichtern das) und gezeigt, wie mit Hilfe graphischer Darstellung der Resultate die Arbeit vereinfacht werden kann. Zum Schluß gibt Wahle noch einen einfachen Apparat an[5]), in dem man volumetrisch bestimmen kann, wieviel Kubikzentimeter Wasserstoff von einem kleinen, sauber abgeschmirgelten eisernen Probeblech von bestimmten Dimensionen in einer gegebenen Zeit mit der zu prüfenden Beize entwickelt werden. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel eine mit Hahntrichter versehene Gasmeßbürette bildet; der andere Schenkel, gleich lang, dient als Ausgleichsrohr und hat am unteren Ende ein mit Gummischlauch und Quetschhahn verschließbares Ablaßrohr zur Einstellung auf Niveaugleichheit bei der Gasmessung. Die Gasmeßbürette sitzt auf dem unteren Teil ihres Schenkels mit einem Schliff, auf den vor dem Zusammensetzen das Eisenplättchen aufgelegt wird. Der Apparat dient auch dazu, die Zusatzmenge an „Sparbeize" zu ermitteln, d. i. eines Zusatzes, der die unangenehmen Folgen des sogenannten Überbeizens (Blasenbildung durch Wasserstoffeinschlüsse) auszuschließen vermag.

K. Fresenius.

[1]) Emailwaren-Ind. **13**, 51 (1936). — [2]) Vgl. den vorhergehenden Bericht. — [3]) Angew. Chem. **49**, 220 (1936). — [4]) L. Stuckert, Die Emailfabrikation (1929); H. Bablik, Grundlagen des Verzinkens (1930). — [5]) Zu beziehen von Hugo Keil, Dresden, Marienstraße.

Vol. 115

Namen- und Sachverzeichnis

zum 115. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Adamson, D. C. M. siehe Stanford, K.

Ahmad, N. und Nanjundayya, C. Bestimmung der durchschnittlichen Länge von Baumwollhaaren 51.

Ainslie, R. A. Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen einiger Papierprüfungsinstrumente 59.

Albarranc, A. Untersuchung von Papier mittels der „Fibre-Lenght"-Methode 59.

Alexanian, C. L. Identifizierung natürlicher Bleicherden 282.

Alexejew, S. W. und Swjagina, S. I. Bestimmung von Butyraldehyd im „Kondensat" der Divinylherstellung aus Alkohol 147.

Aljamowski, N. I. Praktische Bestimmung von Düngekalkgaben 70.

Allison, L. E. Bestimmung des Kohlenstoffs im Boden 75.

Alten, F., Weiland, H. und Kurmies, B. Colorimetrische Bestimmung von Kalium 386, 396.

Amadio, G. und Paronetta, L. Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein 149.

Ammon, M. G. Prüfung von Porzellanemail auf Witterungsbeständigkeit 289.

Andersson, A. siehe Edin, H.

Anissimow, S. B. und Polosow, W. F. Bestimmung von Naphthalin in Gemischen mit Verbindungen, die keine beständigen Pikrate ergeben 374.

Anselm, W. und Schindler, K. Bestimmung der Klinkergüte 377.

Antoschtschenko, I. I. siehe Tananajew, N. A.

Arbatsky, I. W. Zur Titrationstheorie der verdünnten Lösungen 117.

Arbrecchi, A. C. siehe Perazzo, A. A.

Archinard, P. siehe Ferré, L.

Artamonow, P. siehe Bothowskaja, E.

Ashton, F. L. Verwendbarkeit des Selens bei Kjeldahlaufschlüssen von Boden- und Grasproben 76.

de Astis. Eignung der ebulliometrischen Methoden zur Bestimmung des Alkohols im Wein 149.

Atamantschukow, G. D. siehe Tuchowitzki, N. W.

Atanasiu, J. A. und Velculescu, A. J. Das Elektrodenpaar Platin-Nickel in der Potentiometrie 37.

Aussis, G. siehe Muraour, H.

Baader, A. Zur Bewertung von Isolierölen 238.

Babko, A. K. Maßanalytische Bestimmung der Kieselsäure 440.

Baernstein, H. D. Bestimmung des Methionins in Proteinen 240. — Bestimmung des Schwefels in Proteinen 240.

Baggesgaard-Rasmussen, H. und Christensen, C. E. Anwendung von Natriumtetraborat bei der Titration schwacher Basen 347.

Baker, G. O. Bestimmung der organischen Bodensubstanz 75.

Balada, A. Prüfung des Fließvermögens von Ölen bei niedrigen Temperaturen 237.

Balarew, D. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen VI 104. — Struktur der Verwachsungskonglomerate der Realkrystallsysteme 105. — Über den Bau der Realkrystallsysteme 108, 109, 112. — Über neuartige Mischkrystalle 113. — Die Peptisierung der Bariumsulfatkrystalle 116.

Balarew, D., Koluschewa, A., Totewa, R. und Srebrow, B. Peptisierung von Krystallen 116.

Vol. 115

Baldinger, L. H. Anwendung von Bimetall-Elektroden zur kontinuierlichen Ablesung in einem Röhren-Potentiometergerät 38.

Ballotta, F. Chemisch-toxikologischer Nachweis der Ameisensäure 304.

Bames, E. siehe Juckenack, A.

Bardgett, W. E. siehe Barr, W.

Barinowa, O. D. siehe Wassiljew, K. A.

Barković, D. Nachweis von Kotarnin in Kotarninchlorid 80.

Barkworth, H. Über eine Ursache von schlechtschmeckender Milch (Acidosis) 221.

Barnes, I. P. siehe Worden, S. P.

Barr, W. und Bardgett, W. E. Prüfung der Fließgrenze 375.

Barrett, W. D., Rutan, H. und Keenan, J. A. Anwendbarkeit der Resazurinprobe bei der Gütekontrolle der Rohmilch 221.

Basu, K. P. und Sarkar, S. N. Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Böden 75.

Batjer, L. P. siehe Peech, M.

Bauer, K. H. und Moll, H. Fällung von Harzsäuren mit gasförmigem Ammoniak 373.

Beck, G. Reaktion von Europium mit Kakothelin 421.

Beck, K. und Schormüller, J. Untersuchungen über die Eiweißstoffe des Fleisches 456.

Becker, W. Eigenschaften und Beurteilung der im Bauwesen verwendeten Bitumina 376.

Beier, H. Bestimmung von Präservesalz in Hackfleisch 456.

Béis, C. Bestimmung des sauren Kaliumtartrats und der freien Weinsäure in Mosten und Weinen 152.

Beneš, V. Gerät zur Bestimmung geringer Mengen brennbarer Gase in Grubenluft 65. — Kohlensäurebestimmung in rohem Zementmehl 277.

Benvegnin, L. Bericht über die Konferenz des Internationalen Landwirtschaftsinstituts zur Vereinheitlichung der Methoden der Weinanalyse 148.

Benvegnin, L. und Capt, E. Bestimmung der freien und der gesamten schwefligen Säure in Rotweinen 151.

Berg, P. und Schulze, G. Bestimmung der Citronensäure in Wein als Pentabromaceton 154.

Berg, Richard. Analytische Verwendung des Thionalids 204. — Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate. 2. Aufl. 437 [L].

Berg, Richard und Fahrenkamp, E. S. Bestimmung von Thallium mit Thionalid 214.

Berg, Richard und Roebling, W. Über die metallkomplexbildenden Eigenschaften des Thionalids 204. — Empfindlicher Nachweis von Metallen mit Hilfe von Thionalid 205. — Bestimmung und Trennung von Metallen mit Thionalid 207.

Berg, Richard und Wurm, O. Über die Salze der Halogensäuren des Cadmiums und Wismuts mit organischen Basen und ihre analytische Verwendung 4.

Bergelsson, A. B. siehe Iolsson, L. M.

Berl, E., Herbert, W. und Wahlig, W. Potentiometer 214.

Berliner, E. und Kranz, W. Elektro-photometrische Schnellmethoden zur Mehluntersuchung 363.

Bick, Marjorie. Bestimmung von Proteinen in Lösungen 240.

Biechele, O. siehe Boas, F.

Biltz, H. Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. 22. und 23. Aufl. 426 [L].

Björsvik, E. siehe Vossgård, A.

Blacet, F. E. und Volman, D. H. Mikrobestimmung von Stickoxydul und Methan 351, 380.

Black, C. G. Zur Bestimmung der Zerreiblichkeit von Kohle 67.

Blangey, L. siehe Fierz-David, H. E.

Bleyer, B. siehe Juckenack, A.

Boas, F. und Biechele, O. Über die Nuclealfärbung nach R. Feulgen 300.

Bodnár, J., Szép, E. und Cieleszky, W. Über die titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen auch bei Gegenwart von Antimon 412.

Böttger, W. Empfindlichkeit chemischer Reaktionen 324, 331.

Boltunow, J. A. und Worssina, M. A. Eignung von Bimetall-Elek-

troden zur Titration von Säuren und Basen 37.
Bolz, K. Nachweis von Mais in Teigwaren 370.
Boresskow, G. K., Guminskaja, M. A. und Plegunow, W. P. Bestimmung der Aktivität von Katalysatoren bei der Oxydation von Schwefeldioxyd zu Trioxyd 239.
Bothowskaja, E. und Artamonow, P. Bestimmung der Aktivität von Ölhärtungskatalysatoren 282.
Bouilloux, G. Erkennungsreaktionen für Hexamethylentetramin 78.
Boulez, V. Bestimmung des Glycerins durch Acetylieren 276.
Bouyoucos, G. J. Reinheitsbestimmung von Kalksteinen und Mergeln 77.
Bowser, L. T. Colorimetrische Bestimmung von Kalium 388.
Brabender, C. W. Strukturforschung von Weizen- und Roggenteigen 364.
Brandenburg, H. R. Bestimmung von freiem Kalk in Portlandzement 377.
Brandt, W. Colorimetrische Bestimmung kleiner Harnstoffmengen 382.
Brass, P. D. siehe Jordan, H. F.
Bray, W. C. Colorimetrische Bestimmung von Kalium 388.
Brennan, J. J., Mitchell, D. F., Tierney, F. P. und Thompson, W. C. Über die Schmelzbarkeit von Kohlenasche 67.
Brenner, P. Normung der Korrosionsprüfverfahren für Leichtmetalle 284.
Brintzinger, H. und Oschatz, F. Potentiometrische Eisen-Molybdän-Bestimmung 250.
Brintzinger, H. und Rost, B. Die potentiometrische Ferromolybdän-Analyse 241. — Die potentiometrische Analyse von Ferrochrom, von Chrom, Eisen und Molybdän in einer Probe sowie von Chrom-Molybdän-Stahl 250.
Brown, H. T. Bestimmung von Schwefel und Silicium im Stahl in der gleichen Einwage 440.
Brujewitsch, S. W. und Worfolomejewa, F. E. Schnellbestimmung sehr kleiner Chloridmengen 142.
Bruno, A. Identifizierung von Ammoniumsulfat aus Steinkohlendestillationsgasen 159.
Bruun, B. siehe Flood, H.
Burch, O. G. Bestimmung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Natronkalkgläsern 458.
van der Burg, B. Zur Standardisierung der Methoden zur Untersuchung der Milch 221.
Burgstaller, F. Nachweis und Bestimmung einiger besonderer Imprägnierungen im Papier 289. — Nachweis von Tannin in gefärbten oder bedruckten Papieren 290.
Burton, D. und Robertshaw, G. F. Wasserbestimmung in sulfonierten Ölen 273.
Butenandt, A., Kögl, F., Haworth, W. N., Späth, E. und Zechmeister, L. Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten. I. Band 442 [L].
Byrylow, D. Fettbestimmung im Casein 232.

Cameron, A. T., Guthrie, J. S. und White, F. D. Bestimmung der Proteine des Blutplasmas 298.
Cammerer, J. S. Prüfung von Kieselgur-Wärmeschutzmassen 281, 282.
Cannon, J. H. siehe Clarke, J. O.
Capt, E. siehe Benvegnin, L.
Carson, F. T. Mikrobürette zur Messung der Saugfähigkeit von dünnem Papier 291.
Castiglioni, A. Über die Erkennung des Schwefelkohlenstoffs 257.
Cauwood, J. D. und Dimbleby, Violet. Analyse von einfachen Gläsern 293.
Chace, W. G. Prüfung von Baumwolle auf Schimmel 51.
Chamot, E. M. und Mason, C. W. Empfindlichkeit chemischer Reaktionen 325.
Charlamow, M. J., Griwzew, W. N. und Kornilowitsch, J. J. Bestimmung von freiem Kalk in Zement 277.
Charonnat, R. Reaktion zwischen Piperazin und Schwefelkohlenstoff 258.

Charpy, G. Bestimmung von Silicium in Stählen 438.
Chemař, J. siehe Křepelka, J. H.
Chemical Department der South Metropolitan Gas Company, London. Bestimmung des flüchtigen Schwefelgehaltes in Gaswässern 374.
Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Bestimmung des Molybdängehaltes von Ferromolybdän 241.
Cheng, F. W. Verbesserung der Reaktion von J. McCrae auf Salicylsäure 301.
Chierer, F. Beurteilung von Schmierölen für Kraftwagenmotoren 236.
Chirnside, R. C. Analyse einiger Gläser für elektrische Gasentladungslampen 459.
Christensen, C. E. siehe Baggesgaard-Rasmussen, H.
Cieleszky, W. siehe Bodnár, J.
Cieplinska, H. siehe Leyko, Z.
Clark, W. Elektrometrische Titration von Halogeniden 145.
Clarke, B. L. und Hermance, H. W. Verbesserung der Tüpfeltechnik auf Papier 429.
Clarke, J. O., Cannon, J. H., Coulter, E. W., Goodman, M. S., Greene, W. S., Millstead, K. L., Vandaveer, R. L. und Wildman, J. D. Nachweis von Zersetzungsprodukten in Butter und Rahm 226.
Clibbens, D. A. und Little, A. H. Bestimmung der einzelnen Faseranteile bei Mischgespinsten 53. — Messung der Viscosität von Baumwolle in Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung 54.
Clifford, P. A. und Wichmann, H. J. Über die Dithizonmethoden für die Bleibestimmung 299.
Coch. Bestimmung des aktiven Chlors in Bleichlaugen mittels Brechweinsteins 57.
Coleman, D. A. siehe Snider, S. R.
Cooper, S. R. siehe Nichols, M. L.
Cornthwaite, C. R. siehe Hart, L. P.
Coulter, E. W. siehe Clarke, J. O.
Cousen, A. Prüfung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Glasflaschen 287.
Creely, J. W. siehe Eavenson, A.
Crowther, E. M. Schnelle Bestimmung von Humus 74.
Cunningham, B., McIntyre, Mary und Kirk, P. L. Mikroskopische Krystallformen und optische Eigenschaften der Kupfersalze von Aminosäuren 445.
Cuvelier, B. V. J. Das Aussalzen bei mikrochemischen Reaktionen 9.
Czech, J. und Kieffer, E. Prüfung der Verrauchungsempfindlichkeit von Porzellanglasuren 372.

Dagneaux, E. L. K. Hygienische Beurteilung von Buttermilch 226. — Bestimmung der Essigsäure in Buttermilch 226.
Damm, H. siehe Großfeld, J.
Danjuschewski, J. E. Messung kleiner Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern 459. — Messung des Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern 459.
Davies, L. W. Zeolithe als analytische Reagenzien zur Prüfung auf die Kationen in der Milch 222.
Davis, D. S. Nomogramm zur Berechnung der kritischen Temperaturen von Erdölen 235.
Davis, W. S. siehe Gilcreas, F. W.
Dawihl, W. Porenbestimmung bei Email 461.
Demann, W. und Ter-Nedden, W. Über den Phosphorgehalt der Steinkohlen 66.
Denigès, G. Krystallreaktion des Selens 436. — Identifizierung der Harnsäure durch Mikrokrystallfällung 450. — Mikrokrystallreaktion des Xanthins 451.
Densem, N. E. Bestimmung von Eisen im Glas 294.
Deplanque, K. siehe Lampe, B.
Déribéré, M. Bestimmung der Stabilität von Sprengstoffen 371. — Messung der Wasserdichtheit von Stoffen 374.
Deschaux, F. Bestimmung des Diphenylamingehaltes in Nitrocellulose 371.
Deutsch, L. Bestimmung von Zinn in Mineralien und metallurgischen Rückständen 353.
Diemair, W. und Waibel, J. Bestimmung von Arsen 414.
Dietzel, A. Bestimmung geringer Mengen Eisenoxyd in Rohmaterialien und Glas 295.

Dimbleby, Violet siehe Cauwood, J. D.
Dirks, B. und Scheffer, F. Bestimmung von Kalium in Bodenauszügen 385.
Dittrich, W. Bestimmung kleinster Salpetersäuremengen 175.
Dobrohworskaja, W. B. siehe Jushilin, A. I.
Dobromilskaja, I. M. siehe Klebanski, A. L.
v. Doby, G. Ermittlung des Stickstoff-Bedürfnisses des Bodens 74.
Doherty Research Company. Untersuchung von Verbrennungsabgasen 66.
Dolgow, G. Bestimmung des Schmelzverhaltens von Kohlenaschen 68.
Dolique, R. Über den Verlauf der Reduktionsreaktion des Selenat-Ions zu Selenit-Ion 44.
Dorfman, W. Stärkebestimmung nach Merker 366.
Douglas-Sauermann, A. Vereinfachte Ausführung der Peroxydasereaktion zur Färbung von Blutausstrichen 300.
McDowall, F. H. und McDowell, A. K. R. Untersuchungen über die Neutralisierung von Rahm zur Butterherstellung 227.
McDowell, A. K. R. siehe McDowall, F. H.
Drosd, I. F. und Rasskin, L. D. Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen 438.
Dudenkow, A. J. Bestimmung der Acidität und des Fettgehaltes im technischen Casein 232.
Dudley, H. C. Bestimmung von Selen in Luft-Gas-Staubgemischen 302.
Dufilho, M. E. Schnelle Untersuchung eines Trinkwassers 301.
Dufraisse, Ch. Manometer zur Messung der Oxydierbarkeit 288.
Dupont, G. siehe Grignard, V.
Duschak, L. H. siehe Hulett, G.A.
Dutt, N. K. siehe Rây, P.
Duval, Raimonde und Le Goff, J. M. Nachweis kleiner Mengen Kobalt im Urin 297.

Eastman Kodak Company. Bestimmung des Wassergehaltes von Cellulosevorbehandlungsbädern 378.
Eavenson, A. und Creely, J. W. Bestimmung von Sulfat und Schwefelsäure in Wolle 52.
Edelstein, S. M. Studium und Kontrolle der Mercerisation 54.
Edin, H., Helleday, T. und Andersson, A. Untersuchung von Hühnereiern 455.
Edner, H. Porenbestimmung bei Email 461.
Eisenstein, P. Maßanalytische Bestimmung von Mineralöl-δ-sulfonsäuren 274.
Eistert, B. Tautomerie und Mesomerie. Gleichgewicht und „Resonanz“ 428 [L].
Emich, F. Empfindlichkeit chemischer Reaktionen 330.
Enders, C. siehe Schild, E.
Engel, H. Bestimmung kleinster Salpetersäuremengen 175.
Eriksson, S. siehe Torstensson, G.
Espil, L. Über die chemischen Bestandteile des Weines 151.

Fabrowicz, F. siehe Lesnianski, W.
Fahrenkamp, E. S. siehe Berg, Richard.
Farrán, M. siehe Suñer, A. P.
Feigl, F. Tüpfel- und Farbreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden 330, 331. — Reaktion von Cer mit Benzidin 421. — Mikronachweise organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 446.
Feist. Untersuchung von Narkoseäther 79.
v. Fellenberg, Th. Nachweis von Gelatine in Käse 230.
Fernandes, L. Reaktion der seltenen Erden mit Polyphenolen 422.
Ferré, L. und Archinard, P. Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein 150.
Feulgen, R. und Rossenbeck, A. Nuclealfärbung 300.
Fiedler, W. siehe Hurd, Ch. B.
Fierz-David, H. E. und Blangey, L. Grundlegende Operationen der Farbenchemie 4. Aufl. 457 [L].
Findley, Th. Bestimmung von Proteinen in Harn, Plasma und Spinalflüssigkeit 298.
Finlay, R. Rohseiden-Photometrierung 56.
Finn, A. N. siehe Glaze, F. W.

Fischer, R. und Rueß, H. Bestimmung des Cantharidins in den Cantharidin 78.
Flatt, R. Potentiometrische Bestimmung von Fluorid 145.
Flood, H. Über den von Mischkrystallbildung bedingten Titrierfehler bei der potentiometrischen Maßanalyse 32. — Potentiometrische Bestimmung von Bromid und Chlorid 146.
Flood, H. und Bruun, B. Über den Titrierfehler bei potentiometrisch-maßanalytischer Bestimmung von Bromid und Chlorid in Gemischen 30. — Potentiometrische Bestimmung von Bromid und Chlorid in Gemischen 145.
Flood, H. und Sletten, E. Die Auswertung der argentometrisch-potentiometrischen Titrierkurven von Bromid-Chlorid-Gemischen 30.
Fogelsson, J. I. und Kalmykowa, N. W. Elektrometrische Säuretitration dunkelgefärbter Erdölprodukte 236.
Fornet, A. Schrot-Qualitätsbewertung des Getreides und der daraus zu ermahlenden Mehle 365.
Fornet, A. und Ihlow, F. Ermittlung der Backfähigkeit von Weizensorten 364.
Foschini, A. Bestimmung des Bitumengehaltes in Asphaltmaterialien 376.
Francis, A. W. und Hill, A. J. Bestimmung von Toluidinen 48.
Franck, R. siehe Valentin, H.
Frank, P. E. Viscosität der Gläser in Abhängigkeit von Temperatur und Zusätzen 459.
Frese, M. A. und Frese, N. A. Bestimmung des Sulfats in der Glasrohmaterialmischung 295.
Frese, N. A. siehe Frese, M. A.
Freudenberg, K. Organische Chemie 442 [L].
Fridberg, L. M. Titrimetrische Bestimmung des Sulfat-Ions 441.
Friedmann, L. siehe Margosches, B. M.
Fritz, H. Elektro-Tüpfelanalyse auf blanken Metallen 431. — Deutung von Trockenbildern verdünnter Ammoniaklösungen auf Elektrolytkupfer 432.
Frolowa, R. A. siehe Ssapgir, J. N.
Furman, N. H. und Low jun., G. W. Bestimmung sehr kleiner Chloridmengen 139. — Vergleich der Brauchbarkeit verschiedener potentiometrischer und nephelometrischer Verfahren der Chloridbestimmung 140.
Galilejewa, J. A. Bestimmung des Schmelzverhaltens von Kohlenaschen 69.
Gallup, W. D., Kuhlman, A. H. u. Waldby, R. M. Über Schwankungen einiger chemischer und physikalischer Eigenschaften des Butterfettes, die sich aus der Schmelzdauer ergeben 228.
Gantimurow, I. I. Über das Verhalten von Rieselböden und ihre Beziehungen zu Reduktions-Oxydationseigenschaften 70.
Gardner, R. siehe Whitney, R. S.
Garkuscha, G. Cellulosegehalt in Hanf und Bestimmung der Gewichtsverluste bei der alkalischen Kochung 379.
McGeorge, W. F. p_H-Bestimmung in alkalischen Kalkböden 70.
Gerber, D. N., G. m. b. H. Bestimmung des Fettgehaltes in Milch- und Milchprodukten 219.
Gesuè, G. siehe Riccardo, S.
Ghimicescu, G. siehe Şumuleanu, C.
Giemsa, G. und Halberkann, J. Thalleiochinreaktion des Chinins 380.
Gilcreas, F. W. und Davis, W. S. Bestimmung der Amylase und der Phosphatase als Kennzeichen der Pasteurisierung der Milch 224.
Giller, J. E. Kontrolle der aktuellen Acidität, besonders der Sulfitkochung 60.
Gisiger, L. Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure auf der Grundlage der Methode von N. v. Lorenz unter Anwendung der Tauchfiltration 15.
Glanville, W. H. Festigkeitsbestimmung für Zement 378.
Glasmann, B. Bestimmung von p-Nitrotoluol in rohem Nitrotoluol 48.
Glaze, F. W. und Finn, A. N. Rasche Bestimmung von Bor in Glas 459.

Glebow, S. A. Zahlenmäßiger Ausdruck des Verschleißes von Baumaterialien 279.
Goehring, Margot siehe Stamm, H.
Gömöry, A. siehe Vuk, M.
Goeze, G. Bemerkungen zur Vegetationsmethode von E. A. Mitscherlich 74.
Goldowski, N. Coloriskopischer Nachweis der Korrosion mittels eines p_H-Indikators 284.
Gonell, H. W. Normung chemischer Prüfungen auf dem Gebiet der anorganischen Baustoffe 375.
Gooderham, W. J. Bestimmung der Inhaltsstoffe von Kokereigas 62.
Goodman, M. S. siehe Clarke, J. O.
Gould, I. A. Bestimmung des Wassergehaltes von Cheddarkäse 231.
Grabowska, C. siehe Iwanowski, W.
Greene, W. S. siehe Clarke, J. O.
Greiling, W. Chemie erobert die Welt 458 [L].
Grignard, V. Précis de Chimie organique 46 [L].
Grignard, V., Dupont, G. und Loquin, R. Traité de Chimie organique. Band VIII. Teil 1 und 2 47 [L].
Grigorjew, P. N. und Posharskaja, P. I. Bestimmung der Kieselsäure in Gegenwart von organischen Kolloiden 439.
Griwzew, W. N. siehe Charlamow, M. J.
Großfeld, J. Nachweis von Cruciferenölen in Speiseölen 362. — Laufende Kontrolle von fetthaltigen Backwaren 367. — Siehe auch Juckenack, A.
Großfeld, J. und Damm, H. Über das Verhalten von Zucker- und Butterzusatz bei der Herstellung von Kuchengebäck 368.
Grote, F. Die maßanalytische Bestimmung geringer Mengen Blei in Zinkblenden (Schnellmethode) 8.
Gruenman, V. Untersuchung und Auswahl der Holzzellstoffe 59.
Guchman, L. Empfindlichkeit von Ionenreaktionen 317, 322, 324.
Guernsey, F. H. und Howells, L. T. Bestimmung des Abbaugrades von Cellulose aus Viscositätsmessungen 55.
Guilbert, J. siehe Pénau, H.
Guminskaja, M. A. siehe Boresskow, G. K.
Gustafsson, Y. siehe Mattson, S.
Gustavson, R. G. siehe Hearon, W. M.
Guthrie, J. S. siehe Cameron, A. T.

Hahn, Fr. L. Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 331. — Tüpfelreaktionen 429.
Haitinger, M. Thalleiochinreaktion des Chinins im ultravioletten Licht 380.
Halberkann, J. siehe Giemsa, G.
Hall, A. J. Schädigung von Seide durch Lichteinwirkung 53.
Hall, A. J. C. Mikronachweis von Sulfiden, Rhodaniden und Thiosulfaten 437.
Halpern, G. D. siehe Terentiev, A. P.
Hammarsten, Greta. Bestimmung von Calcium in Harn und Faeces 297.
Hammerschmid, H., Linström, C. F. und Scheibe, G. Spektralanalytische Untersuchung von Stählen 81.
Hance, F. E. Schnellbestimmung von Phosphorsäure, Kalium und der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 73.
Harris, H. C. Zur Bestimmung von Kalium in Chlorkaliumlösungen und in Bodenauszügen 73.
Harris, R. H. Untersuchung der Kleberproteinfraktionierung aus Natriumsalicylatlösung 366.
Hart, L. P. und Cornthwaite, C. R. Bestimmung der Streichbarkeit von Farben 280.
Hart, R. Quantitative Trennung der verschiedenen Inhaltsstoffe in sulfonierten verseifbaren Ölen 272.
Hartmann, S. H. Bestimmung des relativen Feuchtigkeitsgehaltes von Papierbahnen 58.
Haslewood, G. und King, E. Bestimmung des Bilirubins in Serum und Blut 298.
Hasse, G. Identifizierung von Küpenfarbstoffen auf der Faser 56.
Haworth, W. N. siehe Butenandt, A.
Hearon, W. M. und Gustavson, R. G. Halbmikronachweis der Nitrogruppe in organischen Verbindungen 443.

Hebberling, H. Über das Rostschutzvermögen von Rostschutzfarben 280.
Hecht, F. Mikrobestimmung von Wasser in anorganischen Substanzen 344.
Hecht, H. und Hornke, W. Normalisierung der Säurebeständigkeitsprüfung von Email 462.
Hecht, H. und Oldenburg, B. Porenbestimmung bei Email 461.
Heiduschka, A. und Sommer, H. Bestimmung der Citronensäure im Wein 157.
Hein, F., Klein, A. und Mesée, H. J. Zur titrimetrischen Bestimmung von Blei-Organoverbindungen 177.
Heinze, R., Marder, M. und von der Heyden, H. Bestimmung der Korrosionsfähigkeit von Mineralölen 285.
Helleday, T. siehe Edin, H.
Heller, K. Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 331.
Henne, A. L. siehe Midgley, T.
Herbert, W. siehe Berl, E.
Hermance, H. W. Tüpfelpapier-Imprägnierung 429. — Siehe auch Clarke, B. L.
Herzfeld, E. Über tyndall- und fluorescenzphotometrische Messungen zur Bestimmung geringer Substanzmengen 127. — Tyndallmetrische Pepsinbestimmungsmethode 127. — Tyndallmetrische Trypsinbestimmungsmethode 127. — Über zwei neue spezifische Cerreaktionen 421.
Heukeshoven, W. Herstellung von klaren Bodenlösungen mittels der Funkeschen Zentrifuge 70.
von der Heyden, H. siehe Heinze, R.
Heyrovský, J. und Nejedly, V. Polarographische Bestimmung von Nitrat und Nitrit 170.
Hill, A. J. siehe Francis, A. W.
Hinner, W. siehe Margosches, B. M.
Hirsch, B. Vereinfachte Methode der Zinnbestimmung in Erzen 184.
Hofmann, J. siehe Melamed, F.
Hofmann, K. A. und Hofmann, U. R. Anorganische Chemie 8. Aufl. 426 [L].
Hofmann, K. A. und Wagner, H. Verbindungen von Quecksilberjodid mit Alkalien und mit Salpetersäure 433.
Hofmann, U. R. siehe Hofmann, K. A.
Hohn, H. Polarographische Analyse des Messings 162.
Holmqvist, A. Potentialbildung von Antimon- und Wismut-Elektroden in Lösungen ihrer Ionen 41.
Holt, M. L. und Kahlenberg, L. Untersuchung über Bimetall-Elektroden 37.
Holzbach, F. Schnellbestimmung der Gesamtsäuren in der Wein- und Obstweinpraxis 149.
Holzmüller, W. Spektralanalytische Untersuchung von Stählen bei Verwendung des Funkenspektrums 81.
Hornke, W. Prüfung der Säurebeständigkeit von keramischen Baustoffen 376. — Siehe auch Hecht, H.
Howells, L. T. siehe Guernsay, F. H.
Huc, P. Bestimmung der freien Schwefelsäure in sulfonierten Ölen 273.
Hughes, W. C. und Wilson, H. N. Bestimmung von Selen in Schwefelproben 45.
Hulett, G. A. und Duschak, L. H. Über den Einschluß von Bariumchlorid in Bariumsulfat 114.
Hurd, Ch. B. und Fiedler, W. Analyse von Natriumacetat 49.
Hvidberg, I. Schnellverfahren zur Prüfung von bituminösen Straßenbelägen 280.
Hwang, Y. siehe Sallinger, H.

Ihlow, F. siehe Fornet, A.
Internationales Landwirtschaftsinstitut. Vereinheitlichung der Methoden der Weinanalyse 148.
McIntyre, Mary siehe Cunningham, B.
Iochelsson, D. B. Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes in der Milch 219. — Bestimmung von Soda in Milch 220.
Iolsson, L. M., Strishewski, I. I. und Bergelsson, A. B. Bestimmung der Beimischung von Acetylen zu flüssigem Sauerstoff 65.

nescu, M. V. Bestimmung der schwefligen Säure im Wein 152.
ssifow, S. Bestimmung des Säuregehaltes von Säureschlamm 159.
bekow, W. A. und Skartschenko, K. J. Thermische Analyse zur Charakterisierung von Eisenerzen 239.
ano, A. Apparatur zur Entnahme ganzer Bodenprofile 76.
ano, A. und Tsuji, Y. Gerät zur direkten p_H-Bestimmung im Boden 70.
anoff, E. Nachweis giftiger Metalle 302.
anowa, A. T. siehe Tschilikin, M. M.
anowski, W. und Grabowska, C. Rationelle Zuckerbestimmung in Korn, Mehl und Teig 366.
ard, E. F. siehe Sherrill, M. S.

ackson, D. T. und Parsons, J. L. Analyse von Bisulfitkochlauge 291.
äppelt, A. Aschenbestimmung von Vergasungsrohstoffen 67.
anetzky, E. siehe Kremann, R.
aphé, D. Alkalibestimmung in Silicaten 440.
aulmes, P. Bestimmung der schwefligen Säure im Wein 151. — Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein 150, 151.
ermstad, A. und Östby, O. Bestimmung von Alkaloiden in Chinawein 148.
eserski, I. siehe Skrygan, A.
esser, H. Nachweis eines Pflanzenlecithinzusatzes in Eierteigwaren 370.
ohnson, C. R. und Low jun., G. W. Potentiometrische Chloridbestimmung 140.
ordan, H. F., Brass, P. D. und Roe, C. P. Prüfung von Kautschuk-Latex und ähnlichen Verbindungen während der Alterung 372.
uckenack, A., Bames, E., Bleyer, B. und Großfeld, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 454 [L].
ushilin, A. I. und Dobrohworskaja, W. B. Bestimmung der Zusammensetzung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Schwelgasen 62.
Justin-Mueller, E. Diazoreaktion des Eiweißes 298.

Kahlenberg, L. siehe Holt, M. L.
Kalmanowitsch, F. und Kolotyrewa, A. Bestimmung von Cellulose in Bastpflanzen 52.
Kalmykowa, N. W. siehe Fogelsson, J. I.
Kanekoto, F. Messung der Weiße und der Farbe von Porzellan und Steingut 463.
Kaniuk, E. Bestimmung von Arsen 414.
Kapeller-Adler, Regine. Colorimetrische Bestimmung von Carnosin und Histidin mit Brom 299.
Karaoglanov, Z. Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. II. Teil. Reaktionen der Anionen 305.
Karpatschew, S., Rempel, S. und Ssessjunin, A. Schnellbestimmung der Feuchtigkeit der Rohziegelsteine 376.
Karpinski, Z. Untersuchung der beschleunigten Alterung von gummierten Geweben 288.
Karpukhin, P. Nachweis von Schwefelkohlenstoff in Benzol 259.
Kasakewitsch siehe Ljubin, B. O.
Kasprzyk, K. siehe v. Przylecki, St. J.
Katz, E. Salzbestimmung in Erdöl 235.
Kawe, A. Über die Empfindlichkeit der Kalium-Reaktion nach de Koninck und die Höhe des K_2O-Faktors bei der Mikrokaliumbestimmung nach Kramer und Tisdall 385. — Bestimmung der Kalium- und Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens 388.
Kay, H. D. Phosphataseprüfung der Milch zum Nachweis der Dauererhitzung 224.
Keenan, J. A. siehe Barrett, W. D.
Kelley, R. S. Bestimmung von Spiritus Aetheris nitrosi 80.
Kerstan, W. Prüfung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Kochgeschirremail 463.
Kidson, E. B. Löslichkeit der Phosphorsäure im 1%igen Citronensäureauszug 72.
Kieffer, E. siehe Czech, J.
Kiermeier, F. siehe Komm, E.

Kind, W. A. Berechnung der klinkerbildenden Mineralien im Portlandzement 277.
King, E. siehe Haslewood, G.
Kirk, P. L. siehe Cunningham, B.
Kivekäs, J. Ermittlung der leichtlöslichen Pflanzennährstoffe im Boden 73.
Klauditz, W. siehe Schütz, F.
Klebanski, A. L. und Dobromilskaja, I. M. Bestimmung von Acetylen, Monovinylacetylen und Divinylacetylen in Gemischen der drei Stoffe 148.
Klein, A. siehe Hein, F.
Klughardt, A. Glanzmessung mit Photozellen 61.
Kögl, F. siehe Butenandt, A.
Köster, A. Bestimmung des Wassergehaltes von Schmelzkäse bei der Betriebskontrolle 231.
Koetschau, R. Colorimetrische Unterscheidung der Hellöle und Erdölharze 235.
Kofler, L. Mikrochemische Unterscheidung der Alkaloide 380.
Kogan, R. M. siehe Wawilow, M. W.
Kohn-Abrest, E. Schneller toxikologischer Nachweis von Alkylhalogeniden 301. — Schnellbestimmung giftiger Gase und Dämpfe in der Luft 302.
Kolendsjan, N. I. siehe Nagerowa, E. I.
Kolotyrewa, A. siehe Kalmanowitsch, F.
Kolthoff, I. M. und Lingane, J. J. Ermittlung der Adsorption von Jodid- und Silber-Ionen an frisch gefälltem Jodsilber und der Lage des isoelektrischen Punktes von Jodsilber 142. — Potentiometrische Jodid-Silbertitration bei extremer Verdünnung 144.
Koluschewa, A. siehe Balarew, D.
Komarow, W. A. und Walter, S. F. Bestimmung des Molekulargewichtes von Natriumdivinylpolymeren 148.
Komm, E. und Kiermeier, F. Methoden zur Untersuchung von Blut und anderen Körpersäften 300.
Kommission für Thermochemie der Union Internationale de Chimie. Calorimetrische Festsetzungen 135.
Kondaiah, K. siehe Rane, M. B.
Konek, F. und Wettstein, E. Trennung und Bestimmung der im Wein enthaltenen organischen Säuren 152.
Konoplewa, J. P. siehe Rosanow, A. A.
Koppejan, C. A. Nachweis einer Dauerpasteurisierung der Milch 224.
Kornblum, M. siehe Saifer, A.
Kornilowitsch, J. J. siehe Charlamow, M. J.
Kortüm, G. Lichtelektrische Spektrophotometrie 342, 351.
Kowanko, T. A. Bestimmung des Sulfid- und Sulfitschwefelgehaltes in Schlacken 158.
Kozák, K. siehe Schindler, J.
Kramer, B. Bestimmung von Kalium in Böden 396.
Kramer, B. und Tisdall, F. F. Mikrobestimmung von Kalium 385, 389, 391.
Kramer, M. M. siehe Leuschen, M. E.
Kranz, W. Exsiccator zur Mehlveraschung 363. — Siehe auch Berliner, E.
Krauß, C. siehe Spence, G. K.
Krchma, L. C. siehe Nevitt, H. G.; Mason, S.
Kremann, R. und Janetzky, E. Untersuchung des Systems Antipyrin-Wasser 10.
Křepelka, J. H. und Chemař, J. Nachweis von Phosphorsäure-Vergiftungen 304.
Kriwenko, I. N. Bestimmung von Schwefel in Metallen 441.
Krol, B. B. siehe Ssemenido, J. G.
Krumholz, P. Objektives Mikrophotometer 348. — Anwendung des objektiven Mikrophotometers zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten in kleinem Volumen 349.
Kruyt, H. R. siehe Verwey, E. J.
Ku, P. S. Direkte Bestimmung von Elaeostearinsäure in Holzöl 373.
Kühne, H. siehe Steinbrecher, H.
Kuhlman, A. H. siehe Gallup, W. D.
Kunerth, B. L. siehe Leuschen, M. E.
Kunerth, B. L. und Leuschen, M. E. Spektrophotometrische Untersuchung einer Probe Handelsbutter auf ihren Gehalt an Vitamin A und Carotin 230.

Kurmies, B. siehe Alten, F.
Kuron, H. Untersuchung der Wasserbindung von Böden 76.
Kurowski, E. Nachweis von Schwefelkohlenstoff mit Äthylacetonthallium 258.
Kyriazidis, K. N. Nephelometrische Bestimmung der Milchwässerung 221.

Lafrançaise siehe Rangier.
Lampe, B., Deplanque, K. und Roehrich, E. Bestimmung der Alkoholergiebigkeit von Kartoffelflocken 270.
Lang, R. Volumetrische Bestimmung von Ferrocyanid und arseniger Säure nebeneinander 103.
Langenbeck, W. Lehrbuch der organischen Chemie 443 [L].
Langevin, A. Untersuchungen über die Messung von Explosionsdrucken 370. — Siehe auch Muraour, H.
Launer, H. F. Bestimmung von Harz in Papieren und Papiermassen 290. — Volumetrische Bestimmung von α-, β- und γ-Cellulose in Zellstoffen und Papieren 57.
Laurell, K. Rostschutzuntersuchung 289.
McLean, W. Bestimmung des Phosphorgehaltes im Boden 72.
Ledoux, E. Prüfung des Adsorptionsvermögens von Kieselsäuregel 282.
Le Goff, J. M. siehe Duval, Raimonde.
Leibovitch, B. Anwendung der Guajaktinktur in der Kontrolle der Pasteurisierung der Milch 223.
Lemmermann, O. Bestimmung kleinster Salpetersäuremengen 175.
Leontieva, A. A. siehe Volarovich, M. P.
Lesnianski, W. und Fabrowicz, F. Anwendung des Stufenphotometers zur Farbstoffuntersuchung 57.
Leuschen, M. E. siehe Kunerth, B. L.
Leuschen, M. E., Kunerth, B. L., Kramer, M. M. und Riddell, W. H. Wirksamkeit von Vitamin A in Buttersorten 230.
Levin, H. Mikrobestimmung der Viscosität von Leuchtölen 238.
Lewis, A. J. Bestimmung der absoluten Viscosität von flüssigem Zinn 239.
Leyko, Z. und Cieplinska, H. Nachweis neutralisierter Milch 220.
Lindemann, E. Nachweis mercerisierter Baumwolle 54.
Lingane, J. J. siehe Kolthoff, I. M.
Linström, C. F. siehe Hammerschmid, H.
Little, A. H. siehe Clibbens, D. A.
Ljubin, B. O. siehe Oberhard, I. G.
Ljubin, B. O. und Kasakewitsch. Bestimmung reduzierender Zuckerarten 381.
Lohaus, H. und Steiner, M. Kennzeichnung der isomeren Piperinsäuren mit Hilfe von Mikrokrystallreaktionen 451.
Lohmar, W. siehe Peters, K.
Lonskaja, M. P. Bestimmung der Schmelztemperatur von Kohlenaschen 69.
Loomis, R. J. siehe Mason, S.
Loquin, R. siehe Grignard, V.
Lothian, G. siehe Twyman, F.
Low jun., G. W. siehe Furman, N. H.; Johnson, C. R.
Lugowkin, B. P. siehe Postowsky, J. J.

Mahr, C. und Ohle, Hertha. Thioharnstoff in der quantitativen Analyse III. Die Bestimmung des Thalliums in Gegenwart anderer Metalle 254. — Bestimmung des Bleis in Gegenwart anderer Metalle 254.
Maki, T. und Nagai, Y. Über die Bildung und Trennung der isomeren Dichlorbenzanthrone 218.
Malaprade, L. Maßanalytische Bestimmung mehrwertiger Alkohole 357.
Mandryk, G. Th. siehe Postowsky, J. J.
Marcille, R. Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein 150. — Bestimmung der freien schwefligen Säure im Wein 151.
Marder, M. Zusammenhänge zwischen analytischen Daten und der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen 232. — Zusammenhänge analytischer Daten von Mineralölen mit dem Ergebnis aräometrischer Messungen 233. — Siehe auch Heinze, R.

Margosches, B. M., Hinner, W. und Friedmann, L. Schnellbestimmung der Jodzahl von Fetten 362.
Martin, F. siehe Pinkus, A.
Martini, A. Mikroreaktionen des Sparteins mit Kobalt- und Eisensalzen 381, 384, 436.
Mason, C. W. siehe Chamot, E. M.
Mason, S., Loomis, R. J., Patterson, S. D., Nevitt, H. G. und Krchma, L. C. Beeinflussung der Konsistenz von Asphalten durch die Temperatur 279.
Mattson, S. und Gustafsson, Y. Über die Neutralsalzreaktion in Beziehung zum Austauschneutralitätspunkt, der Sättigung und der Verbindungskapazität eines Bodens 69.
Matwejew, N. I. Reduktion des Cassiterits und anderer zinndioxydhaltiger Gesteine 356.
May, E. J. Prüfung von vulkanisiertem Kautschuk auf seine Zugfestigkeit 373.
May, R. Prüfung der Wetterbeständigkeit von Rostschutzanstrichen für Stahlkonstruktionen 289.
Melamed, F. Bestimmung von Benzol-1-Chlorbenzanthron in Gegenwart von Dichlorbenzanthron 217.
Melamed, F. und Hofmann, J. Analyse von mononitriertem Toluol und von Toluidin 48.
Melichar, B. und Všetečka, L. Bestimmung der Harnsäure im Harn 297.
Merck, E. Die Bestimmung des Redoxpotentials mit Indikatoren (r_H-Messung) 428 [L].
Meschkowa, N. P. Colorimetrische Bestimmung von Carnosin und Histidin mit Brom 299.
Mesée, H. J. siehe Hein, F.
Meyer, Hans. Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 442 [L].
Meyer, L. und v. Rennenkampff, U. Zahlenmäßige Bestimmung der Krümelstruktur ackerbaulich genutzter Böden 76.
Midgley, T., Henne, A. L. und Shepard, A. F. Natürliches und synthetisches Gummi 148.
Miège, E. Bestimmung der Backfähigkeit von Getreide 365.
Millstead, K. L. siehe Clarke, J. O.
Miloš, M. Zur Anwendung der Sedimentationsanalyse 79.
Miroir, Ch. Anstettprobe zur Prüfung kalkarmer Zemente auf Meerwasserbeständigkeit 278.
Mitchell, D. F. siehe Brennan, J. J.
Mitscherlich, E. A. Bestimmung des Düngebedürfnisses 74.
Möhl, H. Betriebsprüfung gebrannter porcöser Erzeugnisse auf Haarrißbildung 372.
Moffitt, W. G. und Williams, E. H. Bestimmung von Cyaniden im wäßrigen Auszug von Straßenteer 279.
Mohler, H. Bestimmung der Citronensäure im Wein 158.
Mohr, W. und Ritterhoff. p_H-Messungen an Milch und Milchprodukten 220.
Mohr, W. und Wellm, J. Diacetylgehalt in deutscher Butter und Einfluß des Herstellungsverfahrens auf den Diacetylgehalt der Butter 227.
Mohs, K. Feststellung der Qualität von Weizensorten 365.
Moll, H. siehe Bauer, K. H.
Monti, E. Eignung der ebulliometrischen Methoden zur Bestimmung des Alkohols im Wein 149.
Moros, K. Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen 439.
Morse, J. F. Messung der Trübung von Gelatinelösungen 374.
Müller, Friedrich. Lichtelektrische Titration mit Hilfe von Sperrschichtphotozellen 342.
Müller, F. W. Bestimmung des leichtlöslichen Anteils der Phosphorsäure im Boden 71.
Müller, H. Untersuchung und Beurteilung von Milchbrötchen 369.
Münchberg, F. Bestimmung von Ammoniak in Milch 220.
Mumm, H. siehe Schwarz, G.
Muraour, H., Langevin, A. und Aussis, G. Messung von Explosionsdrucken 371.
Nagai, Y. siehe Maki, T.
Nagerowa, E. I. siehe Rojak, S. M.
Nagerowa, E. I. und Kolendsjan, N. I. Bestimmung von freiem Kalk in Portlandzementklinker und Portlandzement 377.

Nagrodsky, I. A. siehe Nikitin, N. I.
Nanjundayya, C. siehe Ahmad, N.
Neese, O. Optische Instrumente für die Papier- und Faserprüfung 60.
Nejedly, V. siehe Heyrovský, J.
Neubauer, H. Durchführung des Keimpflanzenverfahrens zur Bestimmung der Kali- und Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens 71.
Nevitt, H. G. siehe Mason, S.
Nevitt, H. G. und Krchma, L. C. Beeinflussung der Konsistenz von Asphalten durch die Temperatur 279.
Nichols, M. L. und Cooper, S. R. Brauchbarkeit von Germanium-Germaniumdioxyd-Elektroden 41.
Niederhauser. Über die Lichtechtheit und ihre Bewertung 56.
van Nieuwenburg, C. J. Volumetrische Bestimmung kleiner Wassermengen 347.
Niewiadomski, H. Einfluß einiger Faktoren auf die Klebkraft von Kartoffelstärke 379.
Nikitin, E. K. siehe Tschelinzew, W. W.
Nikitin, N. I. und Nagrodsky, I. A. Schnellverfahren zur Ermittlung der Viscosität ungebleichter Zellstoffe 292.
Nikolskaja, W. P. siehe Ssemenido, J. G.
Nippe, W. Bestimmung des Aufschlußgrades von Sulfitzellstoffen 292.
v. Nostiz, A. Schnelle Bestimmung von Humus 74. — Einwirkung der Lochform der Siebe bei der Bodensiebung 77.
Nutting, R. D. Zur Bestimmung der Farbe bei gefärbten Textilien 57.

Oberhard, I. G., Ljubin, B. O. und Schuljatikowa, A. J. Mikrobestimmung reduzierender Zuckerarten 381.
Östby, O. siehe Jermstad, A.
Office Central de Chauffe Rationelle. Bestimmung des Schwefelgehaltes von Brennstoffen 235.
Ognew, M. M. Untersuchung der Metallkorrosion bei der Berührung mit Leder 286.
Ohle, Hertha siehe Mahr, C.
Okolow, F. und Schawski, G. S. Physikalisch-chemische Beurteilung der Qualität von Salzfischen 457.
Oldenburg, B. siehe Hecht, H.
Orinick, M. T. siehe Zerbey, Margaret E.
Oschatz, F. siehe Brintzinger, H.
Ostroumow E. A. siehe Tscherwiakow, N. J.

Palmaer, W. Schnellprüfmethode bei Korrosionsuntersuchungen 61.
Pamfilow, A. W. und Rossljakowa, J. N. Untersuchungen über die Klebfähigkeit von Caseinlösungen und deren Messung 281.
Panjutin, P. S. und Tischkowa, W. N. Bestimmung des Aschegehaltes in Mineralölen 235.
Panowa, A. Bestimmung der normalen Konsistenz von Zementbrei 278, 377.
Parlow, A. Bestimmung der Klebefähigkeit von Stärke 379.
Paronetta, L. siehe Amadio, G.
Parsons, J. L. siehe Jackson, D. T.
Patterson, S. D. siehe Mason, S.
Pearce, S. J. siehe Yant, W. P.
Peech, M. und Batjer, L. P. Bestimmung des Oxydations-Reduktions-Potentials an Böden 70.
Peltzer, J. Gleichzeitige Bestimmung von Säuregrad, Gesamtprotein, Milchzucker, Chlor, Rohrzucker und Nitrat in der Milch 222.
Pénau, H. und Guilbert, J. Bestimmung des Lipasegehaltes im offizinellen Pankreatin 79.
Pentscheff, N. P. Adsorption von Gasen 108.
Perazzo, A. A. und Arbrecchi, A. C. Bestimmung der flüchtigen Säuren in Weinen, die schweflige Säure enthalten 150.
Peters, F. J. Prüfung von Anstrichfilmen 281.
Peters, K. und Lohmar, W. Totalanalyse für technische Kohlenwasserstoffgase 62.
Peynaud, E. Bestimmung der Weinsäure in Mosten und Weinen 153.
Pfeffer, P. siehe Trénel, M.
Pien, J. Bestimmung von Diacetyl in Butter 228. — Betriebskontrolle des Fettgehaltes im Käse 231.

Pierce, J. A. Nachweis von Schwefelkohlenstoff 258.
Piness, B. J. und Ter-Mikaeljanz, J. I. Bestimmung der mechanischen Eigenschaften feuerfester Stoffe bei hohen Temperaturen 371.
Pinkus, A. und Martin, F. Abscheidung von Zinn mit Kupferron 354.
Piper, C. S. Bestimmung des austauschfähigen Wasserstoffs in Böden 69.
Piper, C. S. und Stephens, C. G. Bestimmung des Kalkbedürfnisses von Böden 70.
Pirjatinski, A. L. siehe Tuchowitzki, N. W.
Plegunow, W. P. siehe Boresskow, G. K.
Polosow, W. F. siehe Anissimow, S. B.
Popp, M. und Westerhoff, H. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln 16.
Posharskaja, P. I. siehe Grigorjew, P. N.
Postowsky, J. J., Lugowkin, B. P. und Mandryk, G. Th. Reaktion des Selendioxyds mit einigen Arylhydrazinen 448.
Poworinskaja, S. A. Herstellung eines konstanten Standardkeiles zur Bestimmung der Harnsäure nach Folin und Denis 297.
Prausnitz, P. H. und Schäfer, H. Tüpfelplatte aus Jenaer Glas 428.
Prjanischnikow, N. D. Ursachen von Pflanzenschädigungen 71.
v. Przylecki, St. J. und Kasprzyk, K. Trennung der Aminosäuren 216.
Pukall, W. Alkalibestimmung in Silicaten 440.

Radeff, T. Bestimmung von Vitamin C in Milch 220.
Ramberg, L. Oxydimetrische Bestimmung der Äthylsulfinsäure 217. — Jodometrische Bestimmung des Arsenspiegels 413.
Rane, M. B., Kondaiah, K. und Ratnam, M. K. Löslichkeit der verschiedenen Antimonoxyde in Salpetersäure 357.
Rangier und Lafrançaise. Bestimmung des Eisens in phosphatreichem Material 299.
Rank, V. Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufs auf die Messungen mit Büretten 346.
Rappaport, F., Reifer, I. und Weinmann, H. Maßanalytische Bestimmung von mehrwertigen Alkoholen neben reduzierenden Aldosen 357.
Rasskin, L. D. siehe Drosd, I. F.
Ratnam, M. K. siehe Rane, M. B.
Rây, P. und Dutt, N. K. Chinaldinsäure als analytisches Reagens III. Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer, Silber und Quecksilber 265.
Reichard, O. Bestimmung von Natrium in Wein 225.
Reifer, I. siehe Rappaport, F.
Rempel, S. siehe Karpatschew, S.
Remy, H. Lehrbuch der anorganischen Chemie I. Band. 2. Aufl. 426 [L].
v. Rennenkampff, U. siehe Meyer, L.
Reschetnikow, M. A. Untersuchungen über gemischte Baumaterial-Bindemittel 276.
Riccardo, S., Gesuè, G., Stanganelli, M. und Wang, T. K. Zur direkten mikroskopischen und bakteriologischen Bodenuntersuchung 73.
Richter, M. Farbmessungen auf genormter Grundlage 61. — Prüfung von Schmierölen auf ihre Neigung zum Kolbenringverkleben 237.
Rickmann, E. Kurzprüfung von Kochgeschirr-Email auf Säurebeständigkeit 464.
Riddell, W. H. siehe Leuschen, M. E.
Riedel, W. Bestimmung eines Wasserzusatzes zu Rahm 227.
Du Rietz, C. Colorimetrische pH-Bestimmung 333.
Ringbom, A. Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden I 332.
Ringbom, A. und Sundman, F. Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden II 402.
Ris, H. Bestimmung der Lichtechtheit von gefärbten Textilien 56.
Ritter, W. Verhalten von Milch- und Molkenbutter gegenüber Enzymreaktionen 226. — Über „eingesottene Butter“ 226.

Ritterhoff siehe Mohr, W.
Robertshaw, G. F. siehe Burton, D.
Robinson, R. G. Bestimmung von Antimon in bleireichen Legierungen 357.
Roe, C. P. siehe Jordan, H. F.
Roebling, W. siehe Berg, Richard.
Roehrich, E. siehe Lampe, B.
Rojak, S. M. und Nagerowa, E. I. Bestimmung des $CaCO_3$-Gehaltes in „Schwarzmehl" 378.
Rosanow, A. A. Beurteilung der Qualität und der Haltbarkeit von Butter 229.
Rosanow, A. A. und Konoplewa, J. P. Bakteriologische Kontrolle der Butterfabrikation 229.
Rossenbeck, A. siehe Feulgen, R.
Rossljakowa, J. N. siehe Pamfilow, A. W.
Roßmann, E. Physikalische Prüfung von Anstrichfilmen 280.
Rost, B. siehe Brintzinger, H.
Rothenfußer, S. Bestimmung der Zucker 270.
Rózsa, P. siehe Schulek, E.
Rudolph, W. Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Alter des Hühnereies 455.
Rüdiger, M. Bestimmung der Alkoholergiebigkeit verschiedener Getreidearten und über die polarimetrische Stärkebestimmung 268.
Rueß, H. siehe Fischer, R.
Rushing, I. B. siehe Worden, S. P.
Russow, F. siehe Täufel, K.
Rutan, H. siehe Barrett, W. D.
Rybak, B. M. Untersuchung über die Korrosionswirkung von Benzinen 286.

Saccardi, P. Nachweis von Schwefelkohlenstoff 258.
Sadler, P. siehe Täufel, K.
Saha, S. K. Mikromethode zur Stickstoffbestimmung in Böden 75.
Saifer, A. und Kornblum, M. Bestimmung von Chlorid in biologischen Flüssigkeiten 296.
Sakoschtschikow, A. und Tumarkin, D. Beurteilung der Reinheit von Cellulosepräparaten 58.
Salesski, W. A. Schnellbestimmung der Qualität von Wasserglas (Natriumsilicat) 295.
Sallinger, H. und Hwang, Y. Colorimetrische Bestimmung kleinster Nitratmengen in Form von Ammoniak 174.
v. Sandor, Z. siehe Vuk, M.
Sandri, R. Messung der Wärmetönungen langsam verlaufender Reaktionen 278.
Sarkar, S. N. siehe Basu, K. P.
Sarudi (v. Stetina), I. Die Trennung von Kupfer und Zink mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Messings 260.
Schäfer, H. Halbquantitative Analysen auf der Glastüpfelplatte 347. — Qualitative Analysen und colorimetrische Schätzungen auf einer Tüpfelplatte 428. — Siehe auch Prausnitz, P. H.
Schaposchnikow, N. A. Prüfung der Fließgrenze 375.
Scharrer, K. Verwendbarkeit des Selens als Katalysator bei dem Kjeldahlaufschluß organischer Stickstoffverbindungen 75.
Schatalow, W. P. Bestimmung des Wassergehaltes im Divinylrektifikat 274.
Schawski, G. S. siehe Okolow, F.
Scheffer, F. siehe Dirks, B.
Scheibe, G. siehe Hammerschmid, H.
Schikorr, G. Korrosionsprüfung 287.
Schild, E. und Enders, C. Spezifität des Phenolreagenses nach Folin-Ciocalteu für die Tryptophanbestimmung 272.
Schild, E. und Stricker, F. Bestimmung von Histidin in Bierwürzen 271.
Schilowitsch, M. K. Bestimmung des Reifungsgrades von Käse 231.
Schindler, J. und Kozák, K. Bestimmung der Citronensäure 153.
Schindler, K. siehe Anselm, W.
Schmatzkow, L. A. Konduktometrische Feuchtigkeitsbestimmung in Böden 76.
Schoorl, N. Bestimmung der Dichte 138. — Reaktion der Schwefelsäure mit Bariumnitrat 315, 320, 324.
Schormüller, J. siehe Beck, K.
Schrenk, H. H. siehe Yant, W. P.
Schroeder, F. Zur pH-Messung in der Textilindustrie 55.

Schütz, F., Klauditz, W. und Winterfeld, P. Schnellbestimmung der Kupferviscosität von Zellstoffen 55.
Schütza, H. Potentiometrische Bestimmung von Chlorid-Bromid-Gemischen 36, 146.
Schulek, E. und Rózsa, P. Das p-Äthoxychrysoidin, ein besonders geeigneter „multiformer" Indikator der Acidi- und Alkalimetrie, der Oxydimetrie und der Argentometrie 185.
Schuljatikowa, A. J. siehe Oberhard, I. G.
Schulte, M. J. Bestimmung des Hexamethylentetramins und der Anhydromethylencitronensäure in Helmitol 79.
Schulwaß-Ssorokina, R. D. Löslichkeit von Seignettesalz 274.
Schulze, G. siehe Berg, P.
Schulze, Karin. Bestimmung von Zellwolle in Mischgespinsten 54.
Schwarz, G. Zum Nachweis der Erhitzung von Milch 222.
Schwarz, G. und Mumm, H. Refraktometrische Fettbestimmung in Kondensmilch 219.
Schwarz, K. Polarographische Analysenvorschriften 161.
Seelhorst, P. Empfindlichkeit von Ionenreaktionen 317.
Semljanitzyn, W. P. Analyse von Natriumacetat 49. — Volumetrische Bestimmung von Schwefel in Kiesen 441.
Shepard, A. F. siehe Midgley, T.
Sherrill, M. S. und Izard, E. F. Über das Reduktionspotential von seleniger Säure und die freie Energie einer wäßrigen Lösung von Selensäure 44.
Siebert, H. siehe Winkel, A.
Singer, O. Unterscheidung von gebleichtem und ungebleichtem Holzzellstoff 59.
Skartschenko, K. J. siehe Isbekow, W. A.
Skinkle, J. H. Bestimmung von Wolle und Mohair durch Schuppenlänge und Durchmesser 53.
Skrygan, A. und Jeserski, I. Harzterpentinanalyse 61.
Sletten, E. siehe Flood, H.
Slobodskaja, T. M. Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Kohlen 66.
Smirnow, N. W. Gerät zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit 281.
Sneigr, D. S. Untersuchung von Naturgasen 65.
Snider, S. R. und Coleman, D. A. Untersuchung über lösliche Stärke 367.
Snoke, H. R. siehe Strieter, O. G.
Sommer, H. siehe Heiduschka, A.
South Metropolitan Gas Company. Ermittlung des Gehaltes von Gasen oder von Motortreibstoffen an Schwefelkohlenstoff 274.
Soutter, Ch. Über die Menge der Chlorverbindungen bei Ertrunkenen 300.
Sozański, S. siehe Terlikowski, F.
Spacu, P. Eine neue gravimetrische Methode für die Kupferbestimmung 423.
Späth, E. siehe Butenandt, A.
Spausta, F. Nachweis von Schwefelkohlenstoff in Kraftstoffen 259.
Spence, G. K. und Krauß, C. „Fibre-Weight-Length"-Methode zur Papieruntersuchung 59.
Spikelman, A. I. siehe Tschirkow, S. K.
Sprague, J. C. Bewertung der Feinstoffe im Beton durch ein Verfahren zur Bestimmung der Wasserabstoßung 375.
Springer, L. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Eisenoxyd in Rohmaterialien und Glas 295.
Springer, U. Über die Bindungsformen der Humusstoffe 74.
Srebrow, B. siehe Balarew, D.
Ssapgir, J. N. und Frolowa, R. A. Bestimmung von Äthanol in den Kontaktprodukten bei der Äthylacetatgewinnung 218.
Ssemenido, J. G., Krol, B. B. und Nikolskaja, W. P. Prüfung der Schmieröle von Autotraktoren 236.
Ssessjunin, A. siehe Karpatschew, S.
Ssobolew, M. A. Bestimmung der Qualität von Flachsfasern 52.
Stadler, P. Apparat zur Herstellung von destilliertem Wasser 42.
Städtisches chemisches Untersuchungsamt Oberhausen. Kreatininbestimmung 457.

Stakelberg, I. I. und Wechotko, T. I. Bestimmung von Lignin in mit Sulfitzellstoff-Ablauge verunreinigtem Wasser 61.

Stamm, H. Neues Verfahren für Titrationen mit alkalischer Permanganatlösung 3.

Stamm, H. und Goehring, Margot. Ein neues Verfahren zur oxydimetrischen Bestimmung von Wismut 1.

Standard Oil Company of California. Bestimmung von Gasolindämpfen in Gasen 65.

Stanford, K. und Adamson, D. C. M. Bestimmung von Antimon in bleireichen Legierungen 356.

Stanganelli, M. siehe Riccardo, S.

Staub, K. I. Bestimmung der normalen Konsistenz von Zementbrei 377.

Steinbrecher, H. und Kühne, H. Raffination von Mineralölen mit Lösungsmitteln 238.

Steiner, M. siehe Lohaus, H.

Steinhoff, G. Bestimmung von Phosphorsäure in Stärkeprodukten 366.

Steopoe, A. Bestimmung von Calcium und Magnesium in Portlandzement 377.

Stephens, C. G. siehe Piper, C. S.

Stöckli, A. Mikrodüngungsversuche mit Azotobacter 73.

Stoppel, F. Nachweis und Bestimmung von Rohmilchzusatz zu pasteurisierter Milch 223.

Storfer, E. siehe Walter, G.

Strauß, E. Die Heilmittel 77 [L].

Strepkov, S. M. Mikrobestimmung der Fructose in Gegenwart von Glucose 360. — Mikrobestimmung des Inulins 361. — Mikrobestimmung der Pektinstoffe 383.

Stricker, F. siehe Schild, E.

Strieter, O. G. und Snoke, H. R. Schnellverfahren für die Bewitterung von Asphalten und ähnlichen Materialien 279.

Strishewski, I. I. siehe Iolsson, L. M.

Strom, D. A. Schnellbestimmung der korrodierenden Wirkung von Handelsbenzin 286.

Summers, R. E. und Summers, W. H. Stickstoffbestimmung in Nitrocellulose 371.

Summers, W. H. siehe Summers, R. E.

Sumuleanu, C. und Ghimicescu, G. Mikrobestimmung der schwefligen Säure in Wein 151.

Sundman, F. siehe Ringbom, A.

Suñer, A. P. und Farrán, M. Nachweis von Brenztraubensäure im Harn 296.

Surmatis, J. D. und Willard, M. L. Mikronachweis von Aminosäuren durch Krystallfällung mit Alkaloidreagenzien und Schwermetallsalzen 444.

Swjagina, S. I. siehe Alexejew, S. W.

Sykes, R. F. R. Verwendung von 8-Oxychinolin bei der Alkalibestimmung nach Berzelius in Natronsilicatgläsern 293.

Szebellédy, L. Bestimmung von Eisen II und Eisen III im Extractum Ferri pomati 80.

Szép, E. siehe Bodnár, J.

Täufel, K. und Russow, F. Über die autoxydative Verdorbenheit von Fetten 51.

Täufel, K. und Sadler, P. Ausführung und Auswertung der Kreisreaktion in bezug auf die Verdorbenheit der Fette 49.

Tananajew, J. N. Übersicht über die bei der Fluorgewinnung zweckmäßigen Betriebsanalysen 239.

Tananajew, N. A. und Antoschtschenko, I. I. Bestimmung des Sulfidschwefelgehaltes in Schlacken 159.

Tate, F. G. H. und Warren, L. A. Wasserbestimmung in sulfonierten Ölen 273.

Terentiev, A. P., Vinogradova, E. V. und Halpern, G. D. Diazometrische Bestimmung der Dienkohlenwasserstoffe 48.

Terlikowski, F. und Sozański, S. Bestimmung des austauschfähigen Kaliums in Böden 72.

Ter-Mikaeljanz, J. I. siehe Piness, B. J.

Ter-Nedden, W. siehe Demann, W.

Thompson, W. C. siehe Brennan, J. J.

Thornton, S. F. Beurteilung des Kali- und Phosphorsäurehaushaltes des Bodens nach der Methode von H. Neubauer 71.

Tierney, F. P. siehe Brennan, J. J.
Timm, F. Histochemischer Nachweis des „normalen" Bleis in optisch leeren Gewebeschnitten 299.
Tischer, J. Colorimetrische Kaliumbestimmung 386.
Tischkowa, W. N. siehe Panjutin, P. S.
Tisdall, F. F. siehe Kramer, B.
Tjulin, A. F. Bestimmung der Krümelstruktur von Böden 76.
de Tomasi, J. A. Abänderung der Nuclealfärbung nach R. Feulgen 300.
van Tongeren, W. Bestimmung der Kieselsäure bei in Säuren löslichen Stoffen 439.
Torstensson, G. und Eriksson, S. Apparat zur direkten Bestimmung der Luftporosität eines Bodens 76.
Totewa, R. siehe Balarew, D.
Trénel, M. und Pfeffer, P. Zur Beurteilung der Kulturböden 76.
Trieschmann, H. G. siehe Wolf, K. L.
Tschelinzew, W. W. und Nikitin, E. K. Bestimmung von Aceton 147.
Tschertawskich, A. K. Bestimmung der Klebrigkeit von Schmiermitteln 237.
Tscherwiakow, N. J. und Ostroumow, E. A. Trennung und Bestimmung von wenig Zinn neben viel Antimon und Arsen 354.
Tschilikin, M. M. und Iwanowa, A. T. Chloramine des Leins, ihre Bestimmung in der Faser und Entfernungsmethoden 52.
Tschirkow, S. K. Potentiometrische Titration von kleinen Bromidmengen neben viel Chlorid 147.
Tschirkow, S. K. und Spikelman, A. I. Potentiometrische Bestimmung von Jodiden in Gegenwart von Bromiden und Chloriden 147.
Tsuji, Y. siehe Itano, A.
Tuchowitzki, N. W., Pirjatinski, A. L. und Atamantschukow, G. D. Schnellmethode der Harzterpentinanalyse 60.
Tumarkin, D. siehe Sakoschtschikow, A.
Twyman, F. und Lothian, G. Colorimetrische Analysenmethode 333.
Udalskaja, W. N. Bestimmung von freien Gerbstoffen auf konservierten Geweben 53.
Ulich, H. Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie 427 [L].
Valentin, H. und Franck, R. Bestimmung des Cantharidins in Tinctura cantharidum 78.
Vandaveer, R. L. siehe Clarke, J. O.
Velculescu, A. J. siehe Atanasiu, J. A.
Vergnoux, S. Nachweis von Nitrit 315.
Vermeylen, J. Bestimmung der Backfähigkeit von Getreide 365.
Verwey, E. J. und Kruyt, H. R. Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Silber-Ion 144.
Viertel, O. Nachweis der Wollschädigung 53.
Vinogradova, E. V. siehe Terentiev, A. P.
Viollier, R. Fettbestimmung in Eierkonserven 455.
Volarovich, M. P. und Leontieva, A. A. Bestimmung der Viscosität von Quarzglas innerhalb seines Erweichungsbereiches 460.
Volman, D. H. siehe Blacet, F. E.
Vossgård, A. und Björsvik, E. Die Wijssche Methode zur Bestimmung der Jodzahl 195.
Všetečka, L. siehe Melichar, B.
Vuk, M. und Gömöry, A. Bestimmung des Fettgehaltes von Backwaren 368.
Vuk, M. und v. Sandor, Z. Änderung des Natrium-Gehaltes der Milch während der Lactationsperiode 225.
Vukadinović, M. Veraschung von Stein- und Braunkohlen 67.
Wagenaar, M. Aussalzen von Antipyrinlösungen 10. — Krystallformen der verschiedenen Osazone und Hydrazone 271.
Wagner, H. Chemische Untersuchung von Baustoffen 375. — Siehe auch Hofmann, K. A.
Wahle, O. Prüfung von Beizbädern im Emaillierwerk 464.
Wahlig, W. siehe Berl, E.
Waibel, J. siehe Diemair, W.
Waldby, R. M. siehe Gallup, W. D.

Walter, G. und Storfer, E. Zur Kenntnis der komplexen Metallthioharnstoffsalze 266.
Walter, S. F. siehe Komarow, W. A.
Wang, T. K. siehe Riccardo, S.
Warren, L. A. siehe Tate, F. G. H.
Wassiljew, K. A. und Barinowa, O. D. Bestimmung der Kieselsäure im Kryolith, im Aluminiumfluorid und in Elektrolyten 439.
Wawilow, M. W. und Kogan, R. M. Milchfettbestimmung 219.
Wechotko, T. I. siehe Stakelberg, I. I.
Weh, J. A. Messung der Wärmeleitfähigkeit von Isoliermaterialien in Plattenform 282.
Weiland, H. siehe Alten, F.
Weinmann, H. siehe Rappaport, F.
Weiss, R. Gärröhrchen zum Nachweis der Gasbildung bei der Bestimmung von Bacterium coli in der Milch 219.
Weißmann, G. A. Mikrobestimmung der Blausäure in Arzneigemischen 160.
Wellm, J. siehe Mohr, W.
Werner, M. Normungsarbeiten auf dem Gebiet der Korrosion (Kochversuch) 283.
Westerhoff, H. siehe Popp, M.
Wettstein, E. siehe Konek, F.
White, F. D. siehe Cameron, A. T.
Whitney, R. S. und Gardner, R. Bestimmung des ausnutzbaren Phosphors im Boden 72.
Wichmann, H. J. siehe Clifford, P. A.
Wilcox, J. C. Colorimetrische p_H-Bestimmung 70.
Wildman, J. D. siehe Clarke, J. O.
Willard, M. L. siehe Surmatis, J. D.; Zerbey, Margaret E.
Williams, E. H. siehe Moffitt, W. G.
Wilson, H. N. siehe Hughes, W. C.
Winbladh, R. Bestimmung gasförmiger Olefine 47.
Winkel, A. Colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure 440.
Winkel, A. und Siebert, H. Polarographische Untersuchungen 173.
Winterfeld, P. siehe Schütz, F.
Witzmann, H. Lichtelektrisches Colorimeter für mikroanalytische Messungen 351.
Woitowa, J. W. Bestimmung des Bitumengehaltes von Moskauer Braunkohle 66.
Woiwod, J. Bestimmung der Haltbarkeit von kondensierter gezukkerter Milch 220.
Wolf, K. L. und Trieschmann, H. G. Praktische Einführung in die physikalische Chemie. 2. Teil: Die chemische Reaktion 427 [L].
Wolf, L. Verwendung passivierbarer Metalle als Bimetall-Bezugselektroden 38.
Wood, A. R. Bestimmung von Alkali in Gläsern nach der Autoklavmethode 294. — Bestimmung von Eisen in Sand und Glas 294.
Worden, S. P., Rushing, I. B. und Barnes, I. P. Apparat zur Bestimmung von Eiweiß und Zucker im Harn 296.
Worfolomejewa, F. E. siehe Brujewitsch, S. W.
Worssina, M. A. siehe Boltunow, J. A.
Wtorowa, J. I. Bestimmung des Wassergehaltes im Divinylrektifikat 274.
Wurm, O. siehe Berg, Richard.

Yant, W. P., Pearce, S. J. und Schrenk, H. H. Mikrocolorimetrische Bestimmung des Toluols 361.

Zechmeister, L. siehe Butenandt, A.
Zerbey, Margaret E., Orinick, M. T. und Willard, M. L. Mikroskopische Nachweise von Anabasin und verwandten Alkaloiden 453.
Zeutzius, J. Über Anwendungsmöglichkeiten der Persulfatmethode zur Bestimmung des Mangans in Erzen, Schlacken und Ferromangan 400.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Acetatseide, Bestimmung in Mischgespinsten 53, 54.
Acetylen, Bestimmung in flüssigem Sauerstoff 65.
Acidimetrie, Anwendung von p-Äthoxychrysoidin als Indikator 185, 186.
Acidität, Bestimmung in technischem Casein 232. — Aktuelle, Kontrolle bei der Sulfitkochung 60.
Adsorption, innere, Untersuchung in Salzkrystallsystemen 104.
Äthanol, Bestimmung in den Kontaktprodukten bei der Äthylacetatgewinnung 218.
p-Äthoxychrysoidin, Anwendung als „multiformer" Indikator 185.
Äthylbenzin, Bestimmung von Bleitetraäthyl 180.
Äthylsulfinsäure, oxydimetrische Bestimmung 217.
Alanin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 445.
Alkali, Bestimmung, in Natronsilicatgläsern mit 8-Oxychinolin 293; in Glas nach der Autoklavmethode 293; in Silicaten 440.
Alkalimetrie, Anwendung von p-Äthoxychrysoidin als Indikator 185, 186.
Alkaloide, Bestimmung in Chinawein 148.
Alkohol, Bestimmung, von Bleitetraäthyl 178; im Wein 149.
Alkohole, mehrwertige, Mikrobestimmung neben reduzierenden Aldosen mittels Perjodats 357.
Alkoholergiebigkeit, Bestimmung für verschiedene Getreidearten 268.
Alkylhalogenide, schneller toxikologischer Nachweis 301.
Aluminium, tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 131.
Aluminiumfluorid, Bestimmung der Kieselsäure 439.
Ameisensäure, toxikologischer Nachweis 304.
Amide, Trennung von den Aminosäuren 216.
Amine, sekundäre aliphatische, Mikronachweis 449.
Aminosäuren, Mikro-Krystallreaktionen 444. — Trennung 216. — Mikroskopische Krystallformen und optische Eigenschaften ihrer Kupfersalze 445.
α-Amino-n-valeriansäure, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.
Ammoniak, Mikroreaktion 432.
Ammoniumsulfat aus Steinkohlendestillationsgasen, Identifizierung 159.
Amylase, Bestimmung in Milch als Kennzeichen der Pasteurisierung 224.
Amylograph, Apparat zur Prüfung des Verhaltens von Roggenmehl während des Ausbackens 364.
Anabasin, mikroskopische Nachweise 453.
Anhydromethylencitronensäure, Bestimmung in Helmitol (anhydromethylencitronensaures Hexamethylentetramin) 79.
Anionen, Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen 305.
Anorganische Chemie (K. A. Hofmann und U. R. Hofmann. H. Remy. H. Biltz) 426 [L].
Anorganische Substanzen, Mikrobestimmung des Wassers 344.
Anstrichfilme, physikalische Prüfung 280.
Antimon, Nachweis, mit Thionalid 205; toxikologisch 303. — Bestimmung, mit Thionalid in Gegenwart von Kupfer, Silber und den Metallen der Schwefelammoniumgruppe 212; in bleireichen Legierungen 356, 357.
Antimon-Elektrode, Verhalten in luftfreier Lösung 42.
Antimonoxyde, Löslichkeit in Salpetersäure 357.

Antipyrin, mikrochemische Aussalzreaktion 9.
Arsen, Nachweis mit Thionalid 205. — Titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen bei Gegenwart von Antimon 412.
Arsenat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 319, 320. — Tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 135.
Arsenige Säure, maßanalytische Bestimmung neben Ferrocyanid 103.
Arsenit-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 319, 320.
Arylhydrazine, Mikronachweis 448.
Arylhydrazone, Mikronachweis 448.
Arzneigemische, Mikrobestimmung der Blausäure 160.
Asche, Bestimmung, von Vergasungsrohstoffen 67; des Gehaltes in Mineralölen 235.
Ascorbinsäure, polarographische Bestimmung 164.
Asparagin, Trennung von den Aminosäuren 216.
Asparaginsäure, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.
Asphalt, Beeinflussung der Konsistenz durch die Temperatur 279. — Bewitterungsverfahren 279.
Asphaltmaterialien, Bestimmung des Bitumengehaltes 376.
Aufschlußgrad, Bestimmung von Sulfitzellstoffen 292.
Ausdehnungskoeffizient, Messung bei Gläsern 459.
Aussalzreaktion, mikrochemische, von Antipyrin 9.

Backfähigkeit, Bestimmung, von Weizensorten 364; von Getreide 365.
Backwaren, Bestimmung des Fettgehaltes 368. — Fetthaltige, laufende Kontrolle 367.
Barium, Tüpfelnachweis 429. — Halbquantitative Schätzung auf der Glastüpfelplatte 348.
Bastpflanzen, Bestimmung von Cellulose 52.
Baumaterialbindemittel, gemischte, Untersuchung des kolloidchemischen Charakters 276.
Baumaterialien, Untersuchung 276. — Berechnung des Verschleißes 279.
Baumwolle, Nachweis der Mercerisation 54. — Bestimmung, der durchschnittlichen Faserlänge 51; in Mischgespinsten 54; Messung der Viscosität in Kupferoxydammoniaklösung 54. — Prüfung auf Schimmel 51.
Baustoffe, chemische Untersuchung 375. — Anorganische, Normung chemischer Prüfungen 375. — Keramische, Prüfung der Säurebeständigkeit 376.
Beizbäder, Prüfung im Emaillierwerk 464.
Benzin, Bestimmung, von Bleitetraäthyl 180; der Korrosionswirkung 286.
Benzol-1-Chlorbenzanthron, Bestimmung in Gegenwart von Dichlorbenzanthron 217.
Beton, Bewertung der Feinstoffe 375.
Bierwürze, Bestimmung von Histidin 271.
Bilirubin, Bestimmung im Blut 298.
Bimetall-Elektroden 37.
Biologische Flüssigkeiten, Bestimmung, von Chlorid 296; von Blei 299.
Biologische Substanzen, Bestimmung von Eisen 299.
Bisulfitkochlauge, Analyse 291.
Bittermandelwasser, Mikrobestimmung der Blausäure 160.
Bitumen, Bestimmung des Gehaltes, in Moskauer Braunkohle 66; in Asphaltmaterialien 376. — Prüfung und Beurteilung 376.
Blausäure, Mikrobestimmung in Arzneigemischen 160.
Blei, Nachweis, mit Thionalid 206; toxikologisch 303. — Bestimmung, mit Dithizon 299; in menschlichen Knochen 299; polarographisch 163; tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 129; maßanalytische Schnellbestimmung geringer Mengen in Zinkblenden 8. — Bestimmung und Trennung mittels Thionalids 212.
Bleicherden, natürliche, Identifizierung 282.
Bleichlaugen, Bestimmung des aktiven Chlors 57.
Blei-Organoverbindungen, titrimetrische Bestimmung 177.
Bleitetraäthyl, Bestimmung 178.
Bleitetraphenyl, Bestimmung 182.
Bleitriäthyl, Bestimmung 181.
Blut, Bestimmung des Bilirubins 298.

Blutausstriche, Färbung mittels der Peroxydasereaktion 300.
Blutplasma, Bestimmung der Proteine 298.
Boden, Bestimmung, des Oxydations-Reduktions-Potentials 70; der Stickstoff-, Kali- und Phosphorbedürftigkeit 71; der leicht löslichen Phosphorsäure 71; des ausnutzbaren Phosphors 72; des Phosphorgehaltes 72; des austauschfähigen Kaliums 72; von Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium 73; des Düngebedürfnisses nach der Vegetationsmethode 74; von Humusstoffen 74; von organischer Substanz 74, 75; von Kohlenstoff 75; von Stickstoff 75; Mikrobestimmung von Kalium 385.
Bodenkunde 69. — Bestimmung von Kalium in Chlorkaliumlösungen und Ammoniumacetat-Auszügen 73. — Untersuchung von Rieselböden 70. — Durchführung des Keimpflanzenverfahrens 71. — Löslichkeit der Phosphorsäure im Citronensäureauszug 72. — Mikrodüngungsversuche an Azotobacter 73. — Beurteilung von Kulturböden 76. — Einwirkung der Lochform der Siebe bei der Bodensiebung 77.
Bodenreaktion, Bestimmung 69.
Bor, Bestimmung in Glas 459.
Borsäure, tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 135.
Braunkohle, Bestimmung, des Bitumengehaltes 66; der Asche 67. — Bedeutung der Temperatur bei der Veraschung 67.
Braunkohlenkoks, Bestimmung der Asche 67.
Brennstoffe, Bestimmung des Schwefelgehaltes 235.
Brenztraubensäure, Bestimmung im Harn 296.
Bromat, elektrophotometrische Schnellbestimmung in Mehl 364.
Bromat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 325.
Bromatometrie, Anwendung von p-Äthoxychrysoidin als Indikator 185, 191.
Bromid, potentiometrische Bestimmung in Gemischen mit Chlorid 145, 147.
Bromid-Chlorid-Gemische, Auswertung der argentometrisch-potentiometrischen Titrierkurven 30.
Brom-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 323, 324. — Tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 134.
Butadien-(1,3), diazometrische Bestimmungsmethode 48.
Butter, Nachweis von Zersetzungsprodukten 226. — Bestimmung, des Diacetylgehaltes 227, 228; von Vitamin A 230. — Verhalten von Milch- und Molkenbutter gegenüber Enzymreaktionen 226. — „Eingesottene" Butter 226. — Beurteilung der Qualität und der Haltbarkeit 229.
Butterfabrikation, bakteriologische Kontrolle 229.
Butterfett, Einfluß der Schmelzdauer auf chemische und physikalische Eigenschaften 228.
Buttermilch, hygienische Beurteilung 226.
Butterzusatz, Verhalten bei der Herstellung von Kuchengebäck 368.
Butyraldehyd, Bestimmung im Kondensat der Divinylherstellung aus Alkohol 147.

Cadmium, Nachweis mit Thionalid 206.
Calcium, Bestimmung, im Boden 73; im Harn und in Faeces 297; in Portlandzement 377.
Calciumcarbonat, Bestimmung des Gehaltes in „Schwarzmehl" 378.
Calorimetrie, Vorschriften der Kommission für Thermochemie der Union Internationale de Chimie (I. Bericht) 135.
Cantharidin, Bestimmung in den Canthariden 78.
Carbonat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 306, 311.
Carnosin, colorimetrische Bestimmung 299.
Casein, Bestimmung, des Fettgehaltes 232; der Acidität und des Fettgehaltes 232.
Caseinlösungen, Messung der Klebfähigkeit 281.
Cassiterit, Reduktion im Wasserstoffstrom 356.
Cellulose, Bestimmung, des Abbaugrades aus Viscositätsmessungen 55; in Bastpflanzen 52; des Gehaltes im Hanf und der Gewichtsverluste bei der alkalischen Kochung 379.

α-Cellulose, Bestimmung in Zellstoffen und Papieren 57.
β-Cellulose, Bestimmung in Zellstoffen und Papieren 57.
γ-Cellulose, Bestimmung in Zellstoffen und Papieren 57.
Cellulosederivate, Nachweis und Bestimmung im Papier 290.
Cellulosepräparate, Beurteilung der Reinheit 58.
Cellulosevorbehandlungsbäder, Bestimmung des Wassergehaltes 378.
Cer, spezifische Reaktionen 421. — Tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 133.
Cerimetrie, Anwendung von p-Äthoxychrysoidin als Indikator 185, 190.
Cheddarkäse, Bestimmung des Wassergehaltes 231.
Chemische Industrie, Entwicklung [Chemie erobert die Welt] (W. Greiling) 458 (L).
Chinaldinsäure, Anwendung zur Bestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer, Silber und Quecksilber 265.
Chinawein, Bestimmung der Alkaloide 148.
Chinidin, Mikro-Thalleiochinreaktion 380.
Chinin, Mikro-Thalleiochinreaktion 380.
Chlor, aktives, Bestimmung in Bleichlaugen 57; Schnellbestimmung in der Milch 222.
Chloramin, Bestimmung auf der Leinfaser und Entfernung 52.
Chlorid-Bromid-Gemische, Auswertung der argentometrisch-potentiometrischen Titrierkurven 30.
Chloride, Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 296; potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen 139; in Gemischen mit Bromid 145, 147; potentiometrische und nephelometrische Bestimmung 140; Schnellbestimmung sehr kleiner Mengen 142.
Chlor-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 322, 323. — Tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 134.
Chrom, toxikologischer Nachweis 303; Tüpfelnachweis 429; Empfindlichkeit des Nachweises von dreiwertigem in der Borax- und in der Phosphorsalzperle 434. — Potentiometrische Bestimmung neben Eisen und Molybdän in einer Probe 250.
Chrom-Molybdän-Stahl, potentiometrische Analyse 250.
Chromat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 316, 317.
Citronensäure, Bestimmung im Wein 157, 158; als Pentabromaceton 153, 154.
Citronensaft, polarographische Bestimmung von Vitamin C 164, 165.
Cocosfett, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.
Colorimeter, lichtelektrisches, für mikroanalytische Messungen 351.
Colorimetrie, Genauigkeit der Analysenmethoden 332, 402.
Coniin, Mikronachweis 450.
Crackprodukte, diazometrische Bestimmung der Homologen und Analogen des Divinyls 48.
Cruciferenöle, Nachweis in Speiseölen 362.
Cumaronharze, Nachweis und Bestimmung im Papier 290.
Cyanide, Bestimmung im wäßrigen Auszug von Straßenteer 279.
Cyan-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 308, 311.
Cyclohexadien-(1.3), diazometrische Bestimmungsmethode 48.
Cyclopentadien, diazometrische Bestimmungsmethode 48.
Cystin, Mikro-Krystallreaktionen 444, 445; Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446. — Trennung von den übrigen Aminosäuren 216.

Diacetyl, Bestimmung, in Butter 228; des Gehaltes in deutscher Butter und Einfluß des Herstellungsverfahrens auf den Gehalt 227.
Diäthanolamin, Mikronachweis in Triäthanolamin 449.
1,3-Diäthylene, diazometrische Bestimmungsmethode 48.
Dichromat-Ion, tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 134.
Dienkohlenwasserstoffe, diazometrische Bestimmungsmethode 48.
Dieselkraftstoffe, Zusammenhänge zwischen analytischen Daten und der Zündwilligkeit 232.
Dimethylamin, Mikronachweis in Mono- und Trimethylamin 449.
Diolefine, konjugierte, Bestimmung im Kokereigas 64.
Diphenylamin, Bestimmung des Gehaltes in Nitrocellulose 371.

Divinyl, diazometrische Bestimmung in Crack- und Pyrolysenprodukten 48.
Divinylacetylen, Bestimmung in Gemischen mit Acetylen und Monovinylacetylen 148.
Divinylrektifikat, Bestimmung des Wassergehaltes 274.
Doggererz, Bestimmung von Mangan 400, 401.
Dornhailebertran, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.
Dorschlebertran, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.
Düngebedürfnis, Bestimmung in Böden nach der Vegetationsmethode 74.

Eierkonserven, Fettbestimmung 455.
Eierteigwaren, Nachweis eines Pflanzenlecithinzusatzes 370.
Eisen, Tüpfelnachweis 429; halbquantitative Schätzung auf der Glastüpfelplatte 347. — Bestimmung, in phosphatreichen Materialien 299; in Sand und Glas 294; potentiometrische Bestimmung, neben Chrom und Molybdän in einer Probe 250; in Ferromolybdän 241; polarographische Bestimmung 163; tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 131. — Dreiwertiges, Mikroreaktion mit Spartein 436.
Eisenerze, Charakterisierung mit Hilfe der thermischen Analyse 239.
Eisenoxyd, Bestimmung geringer Mengen in Rohmaterialien und Glas 295.
Eiweiß, Nachweis im Harn 298. — Tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 135; Bestimmung im Harn 296. — Gehärtetes, Nachweis und Bestimmung in Papier 290.
Eiweißstoffe, Untersuchung von Fleisch 456.
Elaeostearinsäure, direkte Bestimmung in Holzöl 373.
Elektroden 37.
Elektrolyte, Bestimmung der Kieselsäure 439.
Elektro-Tüpfelanalyse 431. — Ausführung auf Kupferblech 431.
Email, Bestimmung von Poren 461. — Normalisierung der Säurebeständigkeitsprüfung 462. — Kochgeschirremail, Prüfung der chemischen Widerstandsfähigkeit 463, 464.
Emaillierwerk, Prüfung von Beizbädern 464.
Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen der Anionen 305.
Erdbeeren, polarographische Bestimmung von Vitamin C 164, 166.
Erdnußöl, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.
Erdöl, Bestimmung von Salz 235. — Berechnung der kritischen Temperaturen 235.
Erdölharze, colorimetrische Unterscheidung von Hellölen 235.
Erdölprodukte, dunkelgefärbte, elektrochemische Säuretitration 236.
Erucasäure, Nachweis in Speiseölen 362.
Erucasäurezahl, Berechnung für Speiseöle 362, 363.
Erze, Bestimmung, von Zinn 184; von Mangan 400.
Eucain B, Mikronachweis 450.
Explosionsdrucke, Messung 370.
Extractum Ferri pomati, Bestimmung des Ferro- und des Ferrieisens 80.

Faeces, Bestimmung, von Calcium 297; von Eisen 299.
Farben, Bestimmung der Streichbarkeit 280.
Farbenchemie (H. E. Fierz-David und L. Blangey) 457 [L].
Farbmessung auf genormter Grundlage 61.
Farbstoffuntersuchung, Anwendung des Stufenphotometers 57.
Faserprüfung, optische Instrumente 60.
Ferricyan-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 321, 322.
Ferrieisen, Bestimmung in Extractum Ferri pomati 80.
Ferrochrom, potentiometrische Analyse 250.
Ferrocyanid, maßanalytische Bestimmung neben arseniger Säure 103.
Ferrocyan-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 321, 322.
Ferroeisen, Bestimmung in Extractum Ferri pomati 80.
Ferromangan, Bestimmung von Mangan 400.
Ferromolybdän, potentiometrische Analyse 241.
Festigkeit, Bestimmung für Zement 378.

Fette, Nachweis und Bestimmung der Verdorbenheit 49. — Bestimmung, der Jodzahl nach der Wijsschen Methode 195; des Gehaltes in Käse 231; in Casein 232; in Milch und Milchprodukten 219; in Backwaren 368; in Eierkonserven 455; refraktometrisch in Kondensmilch 219; colorimetrische Schnellbestimmung 364.

Fettsäuren, freie, Bestimmung in sulfonierten Ölen 272.

Feuchtigkeit, Bestimmung, des relativen Gehaltes in Papierbahnen 58; in Böden 76; Schnellbestimmung in Rohziegelsteinen 376.

Feuerfeste Stoffe, Bestimmung der mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen 371.

Flachsfasern, Bestimmung der Qualität 52.

Fleisch, toxikologischer Nachweis, giftiger Metalle 302; von Ameisensäure 304. — Untersuchung der Eiweißstoffe 456.

Flüchtige Säuren, Bestimmung im Wein 150, 151.

Flüssigkeiten, biologische, Bestimmung von Chlorid 296.

Fluor, Betriebsanalysen bei der Gewinnung 239.

Fluorescenz, Messung zur Bestimmung geringer Substanzmengen 127.

Fluorid, potentiometrische Bestimmung 145.

Fluor-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 316, 318. — Tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 134.

Fructose, Mikrobestimmung in Gegenwart von Glucose 360.

Früchte, polarographische Bestimmung von Vitamin C 164, 165.

Futtermehl, colorimetrische Schnellbestimmung der Stärke 364.

Galactose, Mikrobestimmung mittels Perjodats 360; neben Mannit 360.

Gase, Bestimmung, von Gasolindämpfen 65; des Gehaltes an Schwefelkohlenstoff 274. — Brennbare, Bestimmung geringer Mengen in Grubenluft 65.

Gasolindämpfe, Bestimmung in Gasen 65.

Gaswässer, Bestimmung des flüchtigen Schwefelgehaltes 374.

Gelatine, Bestimmung in Käse 230.

Gelatinelösungen, Messung der Trübung 374.

Gesamtprotein, Schnellbestimmung in der Milch 222.

Gesamtsäuren, Bestimmung in Wein und Obstwein 149.

Gesteine, zinndioxydhaltige, Reduktion im Wasserstoffstrom 356.

Getreide, Bestimmung, der Alkoholergiebigkeit 268; der Backfähigkeit 365. — Bewertung der Schrotqualität 365.

Gewebe, gummierte, Untersuchung der beschleunigten Alterung 288.

Glas, Analyse 293. — Bestimmung, von Alkali 293; von Eisen 294; von Eisenoxyd 295; von Bor 459. — Messung des Ausdehnungskoeffizienten 459. — Untersuchung der Viscosität in Abhängigkeit von Temperatur und Zusätzen 459. — Für elektrische Gasentladungslampen, Analyse 458.

Glasflaschen, Prüfung der chemischen Widerstandsfähigkeit 287.

Glasrohmaterialien, Bestimmung, von Eisenoxyd 295; von Sulfat 295.

Gleichgewicht und „Resonanz" (B. Eistert) 428 [L].

Glutamin, Trennung von den Aminosäuren 216.

Glycerin, Mikronachweis 449. — Bestimmung durch Acetylieren 276.

Glycin, Mikro-Krystallreaktion 445; des Kupfersalzes 446.

Gold, Nachweis mit Thionalid 205, 206. — Tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 131.

Grapefruit, polarographische Bestimmung von Vitamin C 164, 166.

Grubenluft, Bestimmung geringer Mengen brennbarer Gase 65.

Guajaktinktur, Anwendung zur Kontrolle der Pasteurisierung 223.

Gußeisen, Bestimmung von Silicium 438, 439.

Hackfleisch, Bestimmung von Präservesalz 456.

Halogenide, potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen 139.

Hanf, Bestimmung des Cellulosegehaltes 379.

Harn, Nachweis von Eiweiß 298; Mikronachweis von Chinin 381. — Bestimmung, von Eiweiß und Zukker 296; von Brenztraubensäure 296; von Calcium 297; von Harnsäure 297; von Kobalt 297.

Harnsäure, Mikrokrystallreaktionen 450. — Bestimmung im Harn 297.

Harnstoff, colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen 382.

Harz, Bestimmung, des Gehaltes in bituminösen Straßenbauprodukten 280; in Papier und Papiermassen 290.

Harzterpentinanalyse 61. — Schnellmethode 60.

Heidelbeersaft, polarographische Bestimmung von Vitamin C 164, 165.

Heilmittel (E. Strauß) 77 [L].

Heizwert, Bestimmung für Mineralöle mittels aräometrischer Messungen 233.

Hellöle, colorimetrische Unterscheidung von Erdölharzen 235.

Helmitol, Bestimmung des Hexamethylentetramins und der Anhydromethylencitronensäure 79.

Heringshailebertran, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.

Heringsöl, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.

Hexamethylentetramin, Erkennungsreaktionen 78. — Bestimmung in Helmitol (anhydromethylencitronensaures Hexamethylentetramin) 79.

Himbeeren, polarographische Bestimmung von Vitamin C 164, 166.

Histidin, Bestimmung, colorimetrisch 299; in Bierwürzen 271.

Hochofenschlacke, Bestimmung von Mangan 400, 401.

Holzöl, direkte Bestimmung der Elaeostearinsäure 373.

Holzzellstoff, Untersuchung und Auswahl 59. — Unterscheidung von gebleichtem und ungebleichtem 59.

Hühnereier, Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Alter 455.

Humusstoffe, Bestimmung in Böden 74.

Hydroxylamin, Tüpfelnachweis 447.

Industrie, chemische, Entwicklung [Chemie erobert die Welt] (W. Greiling) 458 [L].

Inulin, Mikrobestimmung 361.

Isochavicinsäure, Mikrokrystallreaktion 451, 452.

Isoelektrischer Punkt, Bestimmung für Jodsilber 142.

Isoleucin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.

Isoliermaterialien, Messung der Wärmeleitfähigkeit 282.

Isolieröle, Bewertung 238.

Isopiperinsäure, Mikrokrystallreaktion 451, 452.

Jodat, Mikrobestimmung neben Perjodat 357.

Jodat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 325.

Jodid-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 323, 324. — Tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 134. — Ermittlung der Adsorption an frisch gefälltem Jodsilber und der Lage des isoelektrischen Punktes von Jodsilber 142.

Jodsilber, Ermittlung der Lage des isoelektrischen Punktes 142.

Jodzahl, Bestimmung nach der Wijsschen Methode 195.

Johannisbeersaft, polarographische Bestimmung von Vitamin C 164, 165.

Käse, Bestimmung, von Gelatine 230; des Fettgehaltes 231; des Wassergehaltes in Schmelzkäse 231; des Wassergehaltes in Cheddarkäse 231; des Reifungsgrades 231.

Kalibedürftigkeit, Bestimmung von Böden 71.

Kalium, Empfindlichkeit der Reaktion nach de Koninck 385. — Bestimmung, in Bodenlösungen und Bodenauszügen 385; des austauschfähigen im Boden 72; in Chlorkaliumlösungen und Ammoniumacetatauszügen 73; im Boden 73.

Kaliumoxyd, Berechnung aus der Formel des Niederschlags $K_2NaCO(NO_2)_6 . H_2O$ 385, 389.

Kaliumtartrat, saures, Bestimmung in Weinen und Mosten 152.

Kalk, freier, Bestimmung in Zement 277.

Kalkböden, alkalische, p_H-Messung 70.

Kalksteine, Reinheitsbestimmung 77.

Kalkzustand, Bestimmung in Böden 69.
Kartoffelflocken, Bestimmung der Alkoholergiebigkeit 270.
Kartoffelstärke, Untersuchung der Klebkraft 379.
Kautschuk, Nachweis und Bestimmung im Papier 290. — Prüfung von vulkanisiertem auf seine Zugfestigkeit 373.
Kautschuk-Latex, physikalisches Prüfverfahren während der Alterung 372.
Keramische Erzeugnisse, gebrannte poröse, Betriebsprüfung auf Haarrißbildung 372.
Kiese, maßanalytische Bestimmung von Schwefel 441.
Kieselgur-Wärmeschutzmassen, Prüfung 281.
Kieselsäure, Bestimmung, in Gegenwart organischer Kolloide 439; colorimetrisch 440; maßanalytisch 440; in Kryolith, Aluminiumfluorid und in Elektrolyten 439; in säurelöslichen Stoffen 439.
Kieselsäuregel, Prüfung des Adsorptionsvermögens 282.
Kirschsaft, polarographische Bestimmung von Vitamin C 164, 165.
Kleber, Untersuchung der Fraktionierung in Natriumsalicylatlösung 366.
Klebfähigkeit, Messung von Caseinlösungen 281. — Bestimmung von Kartoffelstärke 379.
Kleie, colorimetrische Schnellbestimmung der Stärke 364.
Klinker, Bestimmung der Güte 377.
Knochen, Bestimmung des „normalen" Bleis 299.
Kobalt, Bestimmung, colorimetrisch 408, 409; neben Nickel 410; kleiner Mengen im Harn 297; tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 132. — Zweiwertiges, Mikroreaktion mit Spartein 436; Empfindlichkeit der Reaktion in der Borax- und in der Phosphorsalzperle 434.
Kochgeschirremail, Prüfung, der chemischen Widerstandsfähigkeit 463; der Säurebeständigkeit 464.
Kohlen, Bestimmung des Stickstoffgehaltes 66.
Kohlenasche, Bestimmung, des Schmelzverhaltens 68, 69; der Schmelztemperatur 69. — Schmelzbarkeit 67.
Kohlensäure, Bestimmung in rohem Zementmehl 277.
Kohlenstoff, Bestimmung, des Gehaltes in Mineralölen mittels aräometrischer Messungen 234; in Böden 75.
Kohlenwasserstoffgase, Bestimmung in Kokereigas 62. — Technische, Totalanalyse 62. — Ungesättigte, Bestimmung der Zusammensetzung in Schwelgasen 62.
Kokereigas, Bestimmung, der Inhaltsstoffe 62; des Gehaltes an Schwefelkohlenstoff 274.
Kondensmilch, refraktometrische Fettbestimmung 219.
Konzentration, photometrische Mikrobestimmung in Lösungen 348.
Korn, Zuckerbestimmung 366.
Korrosion, Nachweis mittels eines pH-Indikators 284. — Prüfung 287; von Glasflaschen 287; im Erdboden 288; von gummierten Geweben 288. — Normung, von Versuchen 283; der Prüfverfahren für Leichtmetalle 284. — Untersuchung von Metallen bei Berührung mit Leder 286.
Korrosionsfähigkeit, Bestimmung, von Mineralölen 285; von Benzin 286.
Kotarnin, Nachweis in Kotarninchlorid 80.
Kotarninchlorid, Nachweis von Kotarnin 80.
Kotarninphthalat, Nachweis von Kotarnin 80.
Kreatinin, Bestimmung nach Sudendorf und Lahrmann 457.
Kryolith, Bestimmung der Kieselsäure 439.
Kuchengebäck, Verhalten von Zucker- und Butterzusatz bei der Herstellung 368.
Küpenfarbstoffe, Identifizierung auf der Faser 56.
Kulturböden, Beurteilung 76.
Kunstseiden, Bestimmung der einzelnen Faseranteile 53.
Kupfer, Nachweis, mit Thionalid 205, 206; toxikologisch 302, 303. — Bestimmung, mit Thionalid in Gegenwart anderer Metalle 207; colorimetrisch mit Ammoniak 403; gravimetrisch in Gegenwart von Mangan

423; polarographisch 163; tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 130. — Trennung von Zink mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Messings 260. — Zweiwertiges, Empfindlichkeit der Nachweise in der Borax- und in der Phosphorsalzperle 434.

Kupferseide, Bestimmung in Mischgespinsten 53.

Kupferviscosität, Bestimmung von Baumwolle 54; von Zellstoffen 55.

Lanthan, tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 134.

Lebensmittelchemie, Handbuch (A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer, J. Großfeld) 454 [L].

Legierungen, bleireiche, Bestimmung von Antimon 356, 357.

Leichtmetalle, Normung der Korrosionsprüfverfahren 284.

Lein, Bestimmung von Chloramin auf der Faser und seine Entfernung 52.

Leinöl, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.

Leuchtöle, Mikrobestimmung der Viscosität 237, 238.

Leucin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.

Lichtechtheit, Bestimmung von gefärbten Textilien 56. — Bewertung 56.

Lignin, Bestimmung in mit Sulfitzellstoffablauge verunreinigtem Wasser 61.

Lipase, Bestimmung des Gehaltes im offizinellen Pankreatin 79.

Lösungen, Bestimmung von Proteinen 240; photometrische Bestimmung der Konzentrationen 348. — Verdünnte, Titrationstheorie 117.

Luft, schneller Nachweis von Alkylhalogeniden 301.

Luft-Gas-Staubgemische, Bestimmung von Selen 302.

Lysin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.

Magnesium, Bestimmung, im Boden 73; in Portlandzement 377.

Mais, Nachweis in Teigwaren 370. — Bestimmung der Alkoholergiebigkeit 268.

Mangan, polarographische Bestimmung 163; Bestimmung in Erzen, Schlacken und Ferromangan 400. — Zweiwertiges, Empfindlichkeit des Nachweises in der Borax- und in der Phosphorsalzperle 434.

Manganerz, Bestimmung von Mangan 400, 402.

Mannit, Mikrobestimmung mittels Perjodats 359; neben Traubenzucker 359.

Martinschlacke, Bestimmung von Mangan 400, 401.

Mehl, Zuckerbestimmung 366. — Elektrophotometrische Schnellbestimmung von Bromat 364. — Exsiccator zur Veraschung 363.

Mercerisation, Studium und Kontrolle 54.

Mercuricyanid, Mikrobestimmung der Blausäure 160.

Mercurioxycyanid, Mikrobestimmung der Blausäure 160.

Mergel, Reinheitsbestimmung 77.

Messing, polarographische Analyse 162. — Trennung von Kupfer und Zink mit Natriumthiosulfat 260.

Metalle, nephelometrische Bestimmung kleinster Mengen mit Thionalid 215. — Untersuchung der Korrosion bei Berührung mit Leder 286. — Giftige, toxikologischer Nachweis 302.

Metallurgische Rückstände, Bestimmung des Zinngehaltes 353.

Methan, Mikrobestimmung 351.

Methionin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446. — Bestimmung in Proteinen 240.

Methylalkohol, Bestimmung von Bleitetraäthyl 179.

Mikrophotometer, objektives 348. — Anwendung, zur Bestimmung der Konzentration von Lösungen 348; zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten 349.

Milch, Nachweis, neutralisierter 220; der Gasbildung bei der Bestimmung des Bacterium coli 219; der Erhitzung 222; in Milchbrötchen 369; Nachweis und Bestimmung von Rohmilchzusatz zu pasteurisierter Milch 223. — Bestimmung, von Soda 220; von Vitamin C 220; der Wässerung 221; des p_H-Wertes 220; der Haltbarkeit kondensierter gezuckerter 220; des Fettgehaltes 219; der Trockensubstanz 219; von Milchzucker 271; von Kationen mit Hilfe von Zeolithen 222; gleichzeitige Schnellbestimmung von

Säuregrad, Gesamtprotein, Milchzucker, Chlor, Rohrzucker und Nitrat 222; der Amylase und Phosphatase als Kennzeichen der Pasteurisierung 224. — Kontrolle der Pasteurisierung 223. — Änderung des Natriumgehaltes während der Lactationsperiode 225. — Ursache des schlechten Geschmackes 221.
Milchbrötchen, Untersuchung und Beurteilung 369.
Milchprodukte, Bestimmung des Fettgehaltes 219; des p_H-Wertes 220.
Milchzucker, Bestimmung in Milch 271; Schnellbestimmung in Milch 222.
Mineralien, Bestimmung des Zinngehaltes 353; Mikrobestimmung des Wassers 344. — Klinkerbildende, Berechnung im Portlandzement 277. — Phosphatreiche, Bestimmung von Eisen 299.
Mineralöle, Bestimmung, der Korrosionsfähigkeit 285; des Aschegehaltes 235. — Untersuchung 232. — Zusammenhänge analytischer Daten mit dem Ergebnis aräometrischer Messungen 233. — Colorimetrische Unterscheidung von Hellölen und Erdölharzen 235. — Prüfung des Fließvermögens 237. — Raffination mit Lösungsmitteln 238.
Mineralöl-δ-sulfonsäuren, maßanalytische Bestimmung 274.
Minette, Bestimmung von Mangan 400, 401.
Mischgespinste, Bestimmung, der einzelnen Faseranteile 53; von Zellwolle 54.
Mohair, Unterscheidung von Wolle 53.
Molekulargewicht, Bestimmung von Natriumdivinylpolymeren 148.
Molybdän, potentiometrische Bestimmung, neben Chrom und Eisen 250; in Ferromolybdän 241.
Monomethylamin, Mikronachweis von Dimethylamin 449.
Most, Bestimmung, des sauren Kaliumtartrates und der freien Weinsäure 152; der Weinsäure 153.
Motortreibstoffe, Bestimmung des Gehaltes an Schwefelkohlenstoff 274.

Naphthalin, Bestimmung in Gemischen mit Verbindungen, die keine beständigen Pikrate ergeben 374.
Narkoseäther, Untersuchung 79.
Narkosemittel, Mikrobestimmung von Stickoxydul 380.
Natrium, Bestimmung im Boden 73. — Änderung des Gehaltes in der Milch während der Lactationsperiode 225.
Natriumacetat, Analyse 49.
Natriumdivinylpolymere, Bestimmung des Molekulargewichtes 148.
Natronkalkgläser, Bestimmung der chemischen Widerstandsfähigkeit 458.
Natronsilicatgläser, Bestimmung von Alkali 293; mit 8-Oxychinolin 293.
Naturgase, Untersuchung 65.
Neodym, tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 133.
Neutralfette, Bestimmung in sulfonierten Ölen 273.
Nickel, Tüpfelnachweis 429. — Colorimetrische Bestimmung, auf Grund der Grünfärbung der Nickelsalze 407; neben Kobalt 410; polarographische Bestimmung 163; tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 132. — Zweiwertiges, Empfindlichkeit der Reaktion in der Borax- und in der Phosphorsalzperle 434.
Nicotin, mikroskopische Reaktion 453.
Nitrat, colorimetrische Bestimmung kleinster Mengen als Ammoniak 174; Schnellbestimmung in der Milch 222.
Nitrersäure-Gemische, polarographische Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander 170.
Nitrit-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 312, 314.
Nitrocellulose, Bestimmung des Diphenylamingehaltes 371.
Nitrogruppe, Halbmikronachweis in organischen Verbindungen 443.
Nitroseide, Bestimmung in Mischgespinsten 53.
Norleucin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.
Norvalin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.
Nuclealfärbung nach Feulgen 300.

Obst, Mikrobestimmung der Pektinstoffe 383.
Obstwein, Bestimmung der Gesamtsäure 149.

Öle, Bestimmung, der freien Schwefelsäure 273. — Sulfonierte, Bestimmung von Wasser 273; Bestimmung und Trennung der verschiedenen Inhaltsstoffe 272.
Ölhärtungskatalysatoren, Bestimmung der Aktivität 282.
Olefine, gasförmige, Bestimmung 47.
Olivenöl, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.
Orangen, polarographische Bestimmung von Vitamin C 164, 166.
Organische Bestandteile, Bestimmung im Boden 74, 75.
Organische Chemie (K. Freudenberg) 442 [L]. — (W. Langenbeck) 443 [L]. — Grundriß (V. Grignard) 46 [L]. — Handbuch (V. Grignard, G. Dupont und R. Loquin) 47 [L].
Organische Naturstoffe, Fortschritte der Chemie (A. Butenandt, F. Kögl, W. N. Haworth, E. Späth und L. Zechmeister) 442 [L].
Organische Säuren, Trennung und Bestimmung im Wein 152.
Organische Stickstoffverbindungen, Aufschluß unter Anwendung von Selen 75.
Organische Verbindungen, Halbmikronachweis der Nitrogruppe 443. — Analyse und Konstitutionsermittlung (Hans Meyer) 442 [L].
Osazone, Mikronachweis 448.
Oxalat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 316, 318.
Oximgruppen, Tüpfelnachweis 447.
o-Oxychinolin, analytische Verwendung (Richard Berg) 437 [L].
Oxydierbarkeit, Messung mittels Manometers 288.
Oxydimetrie, Anwendung von p-Äthoxychrysoidin als Indikator 185, 189.

Palladium, Nachweis mit Thionalid 205. — Tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 131.
Pankreatin, offizinelles, Bestimmung des Lipasegehaltes 79.
Papier, Nachweis von Tannin in gefärbtem oder bedrucktem 290; Nachweis und Bestimmung einiger besonderer Imprägnierungen 289. — Bestimmung, von α-, β- und γ-Cellulose 57; von Harz 290; Messung der Saugfähigkeit von dünnem Papier 291.
Papierbahnen, Bestimmung des relativen Feuchtigkeitsgehaltes 58.
Papiermasse, Bestimmung von Harz 290.
Papierprüfung, optische Instrumente 60.
Pektinstoffe, Mikrobestimmung 383.
Pentadien-(1,3), diazometrische Bestimmungsmethode 48.
Perchlorat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 325, 326.
Perjodat, Mikrobestimmung neben Jodat 357.
Permanganatometrie, Anwendung von p-Äthoxychrysoidin als Indikator 185, 191.
Peroxydasereaktion, Anwendung zur Färbung von Blutausstrichen 300.
Pflanzengewebe, Mikronachweis von Eisen mit Spartein 384.
Pflanzenlecithin, Nachweis eines Zusatzes zu Eierteigwaren 370.
Phenolreagens zur Tryptophanbestimmung, Spezifität 272.
Phenylalanin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.
Phosphatase, Bestimmung in Milch als Kennzeichen der Pasteurisierung 224.
Phosphat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 319.
Phosphor, Bestimmung, in Steinkohlen 66; im Boden 72; colorimetrische Schnellbestimmung in Weizen- und Roggenmehl 363.
Phosphorbedürftigkeit, Bestimmung von Böden 71, 73.
Phosphorsäure, titrimetrische Bestimmung unter Anwendung der Tauchfiltration 15. — Bestimmung, des leicht löslichen Anteils im Boden 71; in Stärkeprodukten 366.
Physikalische Chemie (K. L. Wolf und H. G. Trieschmann. H. Ulich) 427 [L].
Piperidin, Mikronachweis in Pyridin 449.
Piperinsäure, Mikrokrystallreaktion 451.
Platin, Nachweis mit Thionalid 205, 206.
Polarographie, Analysenvorschriften 161. — Analyse von Messing 162. — Bestimmung, von Kupfer und Zink 163; von Nickel 163; von Eisen und Blei 163; von Mangan 163; von Vitamin C 164; von Quecksilber

166; der Reinheit von Wässern 168; von Nitrit und Nitrat nebeneinander 170. — Technische Verbesserungen 171.

Portlandzement, Bestimmung von Calcium und Magnesium 377. — Berechnung der klinkerbildenden Mineralien 277.

Porzellanemail, Prüfung auf Witterungsbeständigkeit 289.

Porzellanglasuren, Prüfung der Verrauchungsempfindlichkeit 372.

Potentiometrie, Ermittlung der Adsorption von Jodid- und Silber-Ionen an frisch gefälltem Jodsilber und der Lage des isoelektrischen Punktes von Jodsilber 142. — Bestimmung von Bromid und Chlorid 145; Titration, von Silber mit Jodid 144; von Fluorid 145; Anwendung zur Bestimmung kleiner Mengen der Halogenide 139. — Verwendung passivierbarer Metalle als Bezugselektroden 38. — Brauchbarkeit von Germanium-Germaniumdioxyd-Elektroden 41. — Bimetall-Elektroden 37. — Röhren-Potentiometer 38.

Präservesalz, Bestimmung in Hackfleisch 456.

Präseodym, tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 132.

Protein (Gesamtprotein), Schnellbestimmung in der Milch 222.

Proteine, Bestimmung, des Methionins 240; des Schwefels 240; in Lösungen 240; im Blutplasma 298. — Untersuchung von Fleisch 456.

Pyridin, Mikronachweis von Piperidin 449.

Pyrit, maßanalytische Bestimmung von Schwefel 441.

Pyrolysenprodukte, diazometrische Bestimmung der Homologen und Analogen des Divinyls 48.

Quarzglas, Bestimmung der Viscosität innerhalb seines Erweichungsbereiches 460.

Quecksilber, Tüpfelreaktion auf Kupferblech 433; Nachweis mit Thionalid 205, 206; toxikologisch 303. — Bestimmung, mit Thionalid in Gegenwart anderer Metalle 209; polarographisch 166; tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 130.

Rahm, Nachweis von Zersetzungsprodukten 226. — Bestimmung eines Wasserzusatzes 227. — Untersuchung über die Neutralisierung von Rahm zur Butterherstellung 227.

Reaktionen, chemische, Empfindlichkeit 305.

Reaktionsgeschwindigkeit, Messung in kleinem Volumen mittels eines objektiven Mikrophotometers 349.

Redoxpotential, Bestimmung mit Indikatoren (E. Merck) 428 [L].

Resazurinprobe, Verwendbarkeit bei der Gütekontrolle der Rohmilch 221.

Resite, Nachweis und Bestimmung im Papier 290.

Rhodanide, Mikronachweis 437.

Rhodan-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 323, 324.

Rieselböden, Untersuchung 70.

Robbenöl, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.

Roggenmehl, colorimetrische Schnellbestimmung von Phosphor 363.

Roggenteig, Strukturforschung 364.

Rohmilch, Nachweis in pasteurisierter Milch 223. — Verwendbarkeit der Resazurinprobe bei der Gütekontrolle 221.

Rohrzucker, Schnellbestimmung in der Milch 222.

Rohseide, photometrische Messung der Fadendicke 56.

Rohziegelsteine, Schnellbestimmung der Feuchtigkeit 376.

Rostschutzanstriche, Untersuchung 289. — Für Stahlkonstruktionen, Prüfung der Wetterbeständigkeit 289.

Rostschutzfarben, Beurteilung des Rostschutzvermögens 280.

Rotwein, Bestimmung der freien und der gesamten schwefligen Säure 151.

Rüböl, Erucasäurezahl 363.

Saccharin, Mikro-Krystallreaktion 444.

Saccharose, Bestimmung 270.

Säurebeständigkeit, Prüfung, von keramischen Baustoffen 376; von Email 462; von Kochgeschirremail 463, 464.

Säuregrad, Schnellbestimmung in der Milch 222.

Säuren, Bestimmung im Wein und Obstwein 149. — Flüchtige, Bestimmung im Wein 150, 151.
Säureschlamm, Bestimmung des Säuregehaltes (des Potentials) 159.
Salicylsäure, toxikologischer Nachweis 301.
Salz, Bestimmung des Gehaltes in Erdöl 235.
Salze, potentiometrische Bestimmung sehr kleiner Chloridmengen 139.
Salzfische, physikalisch-chemische Beurteilung der Qualität 457.
Salzkrystallsysteme, Untersuchung der inneren Adsorption 104.
Samarium, tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 133.
Sand, Bestimmung von Eisen 294.
Sauerstoff, flüssiger, Bestimmung von Acetylen 65.
Schellfischlebertran, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.
Schimmel, Nachweis auf Baumwolle 51.
Schlacken, Bestimmung, des Sulfid- und Sulfitschwefelgehaltes 158; des Sulfidschwefels 159; von Mangan 400.
Schmelzkäse, Bestimmung des Wassergehaltes 231.
Schmiermittel, Bestimmung der Klebrigkeit 237.
Schmieröle, Beurteilung und Prüfung 236. — Prüfung auf ihre Neigung zum Kolbenringverkleben 237.
Schwarzmehl, Bestimmung des Gehaltes an Calciumcarbonat 378.
Schwefel, Bestimmung, neben Silicium in Stahl in der gleichen Einwage 440; des Gehaltes an flüchtigem in Gaswässern 374; in Proteinen 240; in Brennstoffen 235; maßanalytisch in Kiesen 441.
Schwefelkohlenstoff, Nachweis mit Piperazin 258. — Bestimmung des Gehaltes in Gasen oder Motortreibstoffen 274.
Schwefelproben, Bestimmung von Selen 45.
Schwefelsäure, Bestimmung in Wolle 52. — Freie, Bestimmung in sulfonierten Ölen 273.
Schweflige Säure, Bestimmung, der freien und der gesamten in Rotweinen 151; der freien im Wein 151; Mikrobestimmung im Wein 151.
Schweißschlacke, Bestimmung von Mangan 400, 401.
Schwelgase, Bestimmung der Zusammensetzung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 62.
Seide, Feststellung von Schädigungen durch Lichteinwirkung 53.
Seignettesalz, Löslichkeit 274.
Selen, freies, Mikroreaktionen 434, 435. — Bestimmung, in Schwefelproben 45; in Luft-Gas-Staubgemischen 302.
Selenat, Bestimmung durch Reduktion zu Selenit 44.
Serin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.
Silber, Tüpfelreaktion von silberhaltigen Lösungen auf Kupferblech 432; halbquantitative Schätzung auf der Glastüpfelplatte 347, 348; Nachweis, mit Thionalid 205; toxikologisch 304. — Bestimmung, mit Thionalid in Gegenwart von Blei und Thallium 209; tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 130; potentiometrische Titration mit Jodid 144.
Silber-Ionen, Ermittlung der Adsorption an frisch gefälltem Jodsilber und der Lage des isoelektrischen Punktes von Jodsilber
Silicate, Bestimmung von Alkal
Silicium, Bestimmung, in Stählen [illegible], in Gußeisen 438, 439; in Stahl neben Schwefel in der gleichen Einwage 440.
Soda, Bestimmung in Milch 220.
Sojabohnenöl, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.
Sorbit, Mikrobestimmung mittels Perjodats 359.
Spartein, Mikroreaktionen mit Kobalt$_{II}$- und Eisen$_{II}$-salzen 436; Mikronachweis 381.
Speiseöle, Nachweis von Cruciferenölen 362.
Spektralanalyse, Untersuchung von Stählen 81.
Spiritus Aetheris nitrosi, Bestimmung 80.
Sprengstoffe, Untersuchung 370.
Stähle, Bestimmung, von Silicium 438; von Silicium und Schwefel in der gleichen Einwage 440. — Spektralanalytische Untersuchung bei Verwendung des Funkenspektrums 81.

Stärke, Bestimmung nach Merker 366; colorimetrische Schnellbestimmung in Kleie und Futtermehl 364. — Lösliche, Untersuchung 367.
Stärkeprodukte, Bestimmung der Phosphorsäure 366.
Stahleisen, Bestimmung von Mangan 400, 401.
Steinkohlen, Bestimmung des Phosphors 66. — Bedeutung der Temperatur bei der Veraschung 67.
Steinkohlendestillationsgase, Identifizierung von Ammoniumsulfat 159.
Stickoxydul, Mikrobestimmung 351; in Narkosemitteln 380.
Stickstoff, Bestimmung, in Kohlen 66; in Böden 75.
Stickstoffbedürftigkeit, Bestimmung von Böden 71.
Stoffe, Messung der Wasserdichtheit 374.
Straßenbaustoffe, Untersuchung 279. — Bituminöse, Bestimmung des Harzgehaltes 280.
Straßenteer, Bestimmung von Cyaniden im wäßrigen Auszug 279.
Sulfat, Bestimmung, in Wolle 52; in Glasrohmaterialien 295.
Sulfat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 315, 316. — Titrimetrische Bestimmung 441; tyndallmetrische Bestimmung geringer Mengen 134.
..lfide, Mikronachweis 437.
Sulfid-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 310, 311.
Sulfidschwefel, Bestimmung in Schlacken 158, 159.
Sulfinsäuren, Tüpfelnachweis 447.
Sulfit-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 311, 314.
Sulfitkochung, Kontrolle der aktuellen Acidität 60.
Sulfitschwefel, Bestimmung in Schlacken 158.
Sulfitzellstoffe, Bestimmung des Aufschlußgrades 292.
Sulfone, Tüpfelnachweis 447.
Sulfonierte Öle, Bestimmung, der freien Schwefelsäure 273; von Wasser 273. — Bestimmung und Trennung der verschiedenen Inhaltsstoffe 272.
Sulfosäuren, Tüpfelnachweis 446,447.

Tannin, Nachweis in gefärbten oder bedruckten Papieren 290.
Tartrat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 316, 318.
Tauchfiltration, Anwendung bei der titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure 15.
Teig, Zuckerbestimmung 366.
Teigwaren, Nachweis von Mais 370.
Temperaturen, kritische, Berechnung von Erdölen 235.
Textilien, gefärbte, Bestimmung der Lichtechtheit 56.
Textilindustrie, p_H-Messung 55.
Thallium, Nachweis, mit Thionalid 206, 207; toxikologisch 303. — Bestimmung, in Gegenwart anderer Metalle 254; mit Thionalid, colorimetrisch 214; in Gegenwart sämtlicher Metalle außer den Erdalkalimetallen 213; potentiometrische Mikrobestimmung mit Thionalid 213.
Thioharnstoff, Anwendung zur Bestimmung des Thalliums in Gegenwart anderer Metalle 254.
Thionalid, analytische Verwendung 204.
Thiosulfate, Mikronachweis 437.
Thiosulfat-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 311, 313.
Thomasschlacke, Bestimmung von Mangan 400, 401.
Tierleim, Nachweis und Bestimmung im Papier 290.
Toluidin, Analyse 48.
Toluol, mikrocolorimetrische Bestimmung 361. — Mononitriertes, Analyse 48.
Traubenzucker, Mikrobestimmung mittels Perjodats 358; neben Mannit 359.
Triäthanolamin, Mikronachweis von Diäthanolamin 449.
Trimethylamin, Mikronachweis von Dimethylamin 449.
Trockensubstanz, Bestimmung in Milch 219.
Trübung, Messung in Gelatinelösungen 374.
Tryptophan, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 445. — Spezifität des Phenolreagenses 272.
Tüpfelanalysen, halbquantitative auf der Glastüpfelplatte 347.
Tüpfelplatte aus Jenaer Glas 347, 428.
Tüpfeltechnik auf Papier, Verbesserungen 429.

Tyndalleffekt, Messung zur Bestimmung geringer Substanzmengen 127.
Tyrosin, Mikro-Krystallreaktionen 444. — Trennung von den übrigen Aminosäuren 216.

Urotropin, Nachweis mit Salicylsäure 301.

Valin, Mikrokrystallreaktion des Kupfersalzes 446.
Verbrennungsabgase, Untersuchung 66.
Vergasungsrohstoffe, Bestimmung der Asche 67.
Viscoseseide, Bestimmung in Mischgespinsten 53.
Viscosität, Bestimmung, von Gläsern 459; von Quarzglas 460; von ungebleichten Zellstoffen 292.
Vitamin A, Bestimmung in Butter 230.
Vitamin C, Bestimmung, polarographisch 164; in Milch 220.
Vulkanisate, Nachweis und Bestimmung im Papier 290.

Wärmeschutzstoffe 281.
Wärmetönung, Messung bei langsam verlaufenden Reaktionen 278.
Walöl, Bestimmung der Jodzahl 195, 202.
Walzensinter, Bestimmung von Mangan 400, 401.
Wasser, Bestimmung, kleiner Mengen 347; in Milch 221; in sulfonierten Ölen 273; in Divinylrektifikat 274; Mikrobestimmung in anorganischen Substanzen 344. — Polarographische Reinheitskontrolle 168. — Destilliertes, Apparat zur Herstellung 42. — Mit Sulfitzellstoffablauge verunreinigtes, Bestimmung von Lignin 61.
Wasserdichtheit, Messung von Stoffen 374.
Wassergehalt, Bestimmung, in Schmelzkäse 231; in Cheddarkäse 231; in Cellulosevorbehandlungsbädern 378.
Wasserglas, Schnellbestimmung der Qualität 295.
Wasserstoff, Bestimmung des Gehaltes in Mineralölen mittels aräometrischer Messungen 234.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Bestimmung, colorimetrisch 70; in alkalischen Kalkböden 70; auf der Glastüpfelplatte 348; Messung, in der Textilindustrie 55; an Milch und Milchprodukten 220.
Wasserzusatz, Bestimmung in Rahm 227.
Wein, Untersuchung 148. — Bestimmung, des Alkohols 149; der Gesamtsäuren 149; der flüchtigen Säuren 150, 151; der schwefligen Säure 151; des sauren Kaliumtartrates und der freien Weinsäure 152; der Weinsäure 151, 153; der Citronensäure 157, 158; der Citronensäure als Pentabromaceton 153, 154; Mikrobestimmung der schwefligen Säure 151. — Trennung und Bestimmung der organischen Säuren 152.
Weinsäure, freie, Bestimmung in Weinen und Mosten 152, 153.
Weizenmehl, colorimetrische Schnellbestimmung von Phosphor 363.
Weizensorten, Bestimmung der Backfähigkeit 364. — Feststellung ihrer Qualität 365.
Weizenteig, Strukturforschung 364.
Wetterbeständigkeit, Prüfung, von Rostschutzanstrichen für Stahlkonstruktionen 289; von Porzellanemail 289.
Widerstandsfähigkeit, chemische, Prüfung, von Glasflaschen 287; von Natronkalkgläsern 458; von Kochgeschirremail 463.
Wismut, Nachweis, mit Thionalid 205, 206; toxikologisch 303. — Bestimmung, mit Thionalid in Gegenwart anderer Metalle 210; oxydimetrisch 1.
Wismut-Elektrode, Verhalten 41.
Wolle, Nachweis von Schädigungen 53. — Bestimmung, von Sulfat und Schwefelsäure 52; in Mischgespinsten 54. — Unterscheidung von Mohair 53.

Xanthin, Mikrokrystallreaktion 451.

Zellstoffe, Bestimmung, von α-, β- und γ-Cellulose 57; der Kupferviscosität 55. — Ungebleichte, Schnellbestimmung der Viscosität 292.
Zellwolle, Bestimmung in Mischgespinsten 54.

Zement, Bestimmung, von freiem Kalk 277; der Festigkeit 378; der Wärmetönung beim Abbinden 278. — Kalkarmer, Prüfung auf Meerwasserbeständigkeit 278.
Zementbrei, Bestimmung der normalen Konsistenz 278, 377.
Zementmehl, rohes, Bestimmung von Kohlensäure 277.
Zeolithe, Verwendung zur Prüfung auf Kationen in der Milch 222.
Zink, toxikologischer Nachweis 302. — Bestimmung, in Gegenwart von Kupfer, Silber und Quecksilber mittels Chinaldinsäure 265; polarographisch 163. — Trennung von Kupfer mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Messings 260.
Zinkblenden, maßanalytische Schnellbestimmung geringer Mengen Blei 8.
Zinn, Nachweis, mit Thionalid 205, 206; toxikologisch 303. — Bestimmung, des Gehaltes in Mineralien und metallurgischen Rückständen 353; in Erzen 184. — Flüssiges, Bestimmung der absoluten Viscosität 239. — Trennung und Bestimmung kleiner Mengen neben viel Antimon und Arsen 354.
Zinndioxyd, Reduktion in Cassiterit und anderen Gesteinen 356.
Zucker, Bestimmung 270; im Harn 296; in Korn, Mehl und Teig 366; Mikrobestimmung reduzierender 381. — Unterscheidung verschiedener Arten 271.
Zuckerzusatz, Verhalten bei der Herstellung von Kuchengebäck 368.

3 8198 313 603 019
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO